

UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

ANNÉE 1934 — N° 2

Etude Critique sur la Séparation des Alcalino-Terreux

THÈSE

POUR LE

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ d'ALGER

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement le 15 Juin 1934

PAR

M^{me} VALIER Paulette

née le 16 Mai 1905 à Tarascon (Bouches-du-Rhône)

Chef de Travaux de Chimie Générale Pharmaceutique

et Toxicologie à la Faculté Mixte de Médecine

et de Pharmacie de l'Université d'Alger

MEMBRES DU JURY :

MM. WUNSCHENDORFF , Professeur de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie.....	Président
PINOY , Professeur de Microbiologie et Cryptogamie....	Juges
PORTES , Professeur de Physique Médicale.....	
FOURMENT , Professeur de Botanique et Matière Médi- cale.	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Etude Critique
sur
la Séparation des Alcalino-Terreux

THÈSE

POUR LE

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ d'ALGER

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement le 15 Juin 1934

PAR

M^{me} VALIER Paulette

née le 16 Mai 1905 à Tarascon (Bouches-du-Rhône)

Chef de Travaux de Chimie Générale Pharmaceutique

et Toxicologie à la Faculté Mixte de Médecine

et de Pharmacie de l'Université d'Alger

MEMBRES DU JURY :

MM. WUNSCHENDORFF , Professeur de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie.....	Président
PINOY , Professeur de Microbiologie et Cryptogamie....	} Juges
PORTES , Professeur de Physique Médicale.....	
FOURMENT , Professeur de Botanique et Matière Médicale.....	

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DOYEN.....	MM. LEBLANC (*, ☼, I. ☼).
DOYEN HONORAIRE.....	HERAIL (*, I. ☼).
ASSESEUR.....	GILLOT (I. ☼).

PROFESSEURS

Clinique ophtalmologique	N...
Clinique médicale et hygiène infantile.	GILLOT (I. ☼).
Clinique des maladies des pays chauds, des maladies syphilitiques et cuta- nées	RAYNAUD (*, ☼, I. ☼)
Clinique chirurgicale.....	COSTANTINI (*, ☼, I. ☼)
Clinique obstétricale et puériculture du 1 ^{er} âge	LAFFONT (*, ☼, I. ☼).
Clinique chirurgicale infantile et d'or- thopédie	LOMBARD (*, ☼, I. ☼).
Clinique médicale.....	AUBRY (*, ☼, I. ☼).
Histologie et Embryologie.....	WEBER (*, ☼, I. ☼)
Anatomie pathologique	POJOL (I. ☼).
Chimie biologique et médicale.....	MAILLARD (*, I. ☼).
Hygiène, hydrologie et climatologie..	N...
Physiologie	TOURNADE (O *, ☼, I, ☼).
Pharmacie	MUSSO (I. ☼).
Médecine légale	GIRAUD (O. *, ☼, I. ☼).
Anatomie.....	LEBLANC (*, ☼, I. ☼).
Microbiologie et cryptogamie.....	PINOY (*, I. ☼).
Physique médicale	PORTES (*, ☼, I. ☼).
Anatomie médico-chirurgicale et méde- cine opératoire	CABANES (*, ☼, I. ☼).
Parasitologie et zoologie médicale....	SENEVET (☼, I. ☼).
Chimie générale, pharmaceutique et toxicologie	WUNSCHENDORFF (I. ☼).
Botanique et matière médicale.....	FOURMENT (A. ☼, O. ☼).
Pathologie générale et clinique psychia- trique.....	POROT (I. ☼).
Thérapeutique.....	LEBON (*, ☼, A. ☼).

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. COURRIER (☼), agrégé (Histologie).

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARGAUD (*, I. ☼). HERAIL (*, I. ☼).

CHARGÉS DE COURS

Enseignement théorique des élèves sages-femmes	MM. FUSTER (*, ☼, I. ☼).
Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	H. ABOULKER (*, ☼, A. ☼).

AGRÉGÉS

Chirurgie	MM. DUBOUCHER (I. ☼).
	FERRARI (I. ☼).
	MOGGI (* ☼)
Médecine	BENHAMOU (*, ☼).
	LACROIX
Physiologie	N...
Anatomie	RIBET (☼, A. ☼).
Chimie médicale	N...
Obstétrique.....	HOUEL (*, ☼, A. ☼).
Histoire naturelle pharmaceutique..	N...
Anatomie pathologique.....	MONTPELLIER (I. ☼)

AGRÉGÉ LIBRE

Physiologie.....	M. BATTEZ.
------------------	------------

NOTA. — La Faculté n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR WUNSCHENDORFF

*Professeur de Chimie Générale Pharmaceutique
et Toxicologie*

EN TÉMOIGNAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE

A MES JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR PINOY

Professeur de Microbiologie et Cryptogamie,

Chevalier de la Légion d'Honneur

MONSIEUR LE PROFESSEUR PORTES

Professeur de Physique Médicale,

Chevalier de la Légion d'Honneur

Croix de Guerre

MONSIEUR LE PROFESSEUR FOURMENT

Professeur de Botanique et Matière Médicale

J'exprime ma respectueuse gratitude.

Introduction

Les cations, dits « alcalino-terreux », calcium, strontium, baryum, sont situés dans la deuxième colonne du tableau périodique de MENDELEEFF, au voisinage des gaz rares. Tous trois appartiennent à de longues périodes. Leurs poids atomiques croissent régulièrement de 40,07 à 87,6 et 137,4. Les écarts entre ces différentes valeurs sont 47,53 et 49,8, c'est-à-dire sensiblement égaux.

Ce rapprochement est encore plus frappant si l'on examine les numéros atomiques : 20 pour le calcium, 38 pour le strontium et 56 pour le baryum. Ici, l'écart devient rigoureusement constant et égal à 18.

D'autre part, la couronne périphérique de ces éléments est uniquement constituée par deux électrons : les alcalino-terreux sont de ce fait générateurs de cations bivalents.

Des considérations précédentes, il résulte que calcium, strontium et baryum forment un groupe très homogène par leurs propriétés tant physiques que chimiques, ce qui laisse prévoir une séparation analytique difficile. Cette séparation, en effet, a été l'objet de multiples recherches et le nombre considérable des méthodes proposées montre déjà leur imperfection.

En examinant les travaux des différents auteurs qui se sont attachés à cette étude, il ressort qu'une séparation qualitative des cations alcalino-terreux est toujours possible, à condition cependant que l'un d'entre eux n'existe pas dans le mélange à l'état de traces, traces toujours décelables d'ailleurs par la méthode spectroscopique.

Par contre, la question devient plus délicate lorsqu'il s'agit de réaliser une séparation quantitative. En effet, la précipitation de l'un de ces cations peut, d'une part, être retardée ou même empêchée par la présence des deux autres, ou, d'autre part, entraîner une précipitation partielle et anormale de l'un des éléments voisins.

En présence des résultats parfois fort discordants auxquels nous a conduit l'application des techniques utilisées dans les laboratoires, nous nous sommes proposé, à notre tour, de reprendre l'étude systématique de cette séparation des alcalino-terreux.

Dans une première partie, nous exposerons les méthodes préconisées par les différents auteurs, ainsi que les nombreuses modifications qui leur ont été apportées.

Dans une deuxième partie, nous étudierons à la lumière des conceptions modernes de la Chimie Analytique les conditions de formation des précipités, les phénomènes d'adsorption, les réactions de milieu, les solubilités dans les solvants neutres et les électrolytes homo ou hétéroioniques, ainsi que les réactions de double décomposition.

La troisième partie sera consacrée à l'examen critique des méthodes actuelles qui est la conséquence logique de l'étude précédente.

Nous indiquerons avant de conclure le procédé qui, expérimentalement, nous aura paru le meilleur.

Première Partie

Certains sels alcalino-terreux présentent vis-à-vis de divers solvants organiques des solubilités variables. On sait qu'un sel est d'autant plus soluble dans l'alcool qu'il est plus déliquescent. Aussi n'est-il pas surprenant de voir le nitrate de calcium s'y dissoudre en quantité appréciable, tandis que le nitrate de baryum s'y dissout à peine.

D'autre part, certains anions donnent avec les cations Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , des sels dont les produits de solubilité sont essentiellement fonction et du cation et de l'anion mis en présence. C'est ainsi que le sulfate de baryum est considéré comme théoriquement insoluble, tandis que la solubilité croît du sulfate de strontium au sulfate de calcium.

Les chromates de ces mêmes cations offrent des solubilités analogues, tandis que les oxalates et les ferrocyanures présentent le phénomène inverse : l'oxalate de calcium, par exemple, étant des trois le plus insoluble et l'oxalate de baryum le plus soluble.

Les différents modes de séparation mis en œuvre sont essentiellement fondés sur les observations précédentes et peuvent se ranger sous quatre chefs : un premier groupe ayant pour type la méthode employée par R. FRESSENIUS, un deuxième mode étant représenté par la technique de ROSE, un troisième par le procédé EBLER, le dernier étant celui de M. POLONOVSKI.

CHAPITRE I

Méthodes du Type R. FRESENIUS

Ces méthodes s'appuient toutes sur la réaction fondamentale qui consiste à précipiter le baryum sous la forme de chromate, les deux autres éléments étant séparés ensuite, ou au préalable, de différentes façons.

C'est SMITH qui, le premier, en 1871, a eu recours au chromate pour isoler le baryum du strontium.

Plus tard, H. KAMMERER (1873), F. FRERICH (1874), P. SCHWEITZER (1876), H.-N. MORSE (1880), J. MESCHERZERSKI et RUSSMANN (1887) ont étudié cette réaction et sont parvenus dans leurs conclusions à des résultats souvent contradictoires.

C'est à R. FRESENIUS que revient le mérite d'avoir, en 1894, mis au point ce procédé et d'avoir amélioré les techniques de STROMEYER et de ROSE en vue de l'extraction préalable du nitrate de calcium au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther.

Voici le mode opératoire imaginé par ce savant, tel qu'il le décrit dans son *Traité de Chimie Analytique* (1) :

« On peut extraire d'un mélange des trois azo-
« tates, au moyen d'alcool additionné d'éther, l'azo-
« tate de calcium, et, de la solution du résidu, sé-
« parer le baryum à l'état de chromate, ou bien, de
« la solution des chlorures, séparer d'abord le ba-
« ryum à l'état de chromate, puis, dans le filtratum,
« précipiter le strontium et le calcium sous forme
« de carbonates et les séparer, après leur transfor-

« mation en azotates, au moyen du mélange éthéro-
« alcoolique.

« a) Les carbonates sont dissous dans un ballon
« avec aussi peu que possible d'acide azotique et la
« solution est évaporée à sec ; on dessèche ensuite
« complètement le résidu au bain de sable en aspi-
« rant l'air du ballon. Au résidu on ajoute 15 cm³
« d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther
« et on laisse digérer à froid pendant 12 heures dans
« un ballon bouché que l'on a soin d'agiter fréquem-
« ment. On filtre et on lave avec le mélange éthéro-
« alcoolique jusqu'à ce que le filtratum évaporé ne
« laisse plus de résidu. Après avoir mélangé le fil-
« tratum avec encore plus d'alcool, on précipite le
« calcium sous forme de sulfate et on le dose sous
« cette forme. On dissout dans l'eau les azotates de
« baryum et de strontium qui restent, et on sépare
« les métaux d'après la méthode 4, par précipitation
« double.

« b) On transforme les carbonates en chlorures
« neutres ; on les dissout dans 300 cm³ d'eau et on
« sépare le baryum par précipitation double d'après
« la méthode 4. On concentre l'eau de lavage en
« ajoutant un peu d'acide azotique, on précipite le
« strontium et le calcium sous forme de carbonates
« au moyen d'ammoniaque et de carbonate d'ammo-
« nium, on les transforme en azotates, on dessèche
« ceux-ci et on les sépare par le mélange éthéro-
« alcoolique. »

Quant au procédé désigné sous la rubrique 4, FRE-
SENIUS l'expose, dans son traité et dans différentes
publications, de la façon suivante :

« Si l'on met en contact avec de l'eau contenant
« 1 pour 100 d'acide acétique du chromate de ba-
« ryum obtenu par précipitation au moyen du chro-

« mate d'ammonium et complètement lavé, et si l'on
« filtre au bout de quelques minutes, le filtratum
« offre une coloration jaune clair due à du chromate
« de baryum dissous, et il donne un précipité de
« sulfate de baryum si l'on y ajoute de l'acide sulfu-
« rique. Mais le filtratum acétique contenant du ba-
« ryum est précipité par addition d'une solution de
« chromate d'ammonium à réaction neutre, il se sé-
« pare du chromate de baryum et dans la solution
« isolée par filtration du précipité on ne peut plus
« trouver de baryum. Le chromate de baryum est
« par conséquent insoluble dans l'eau contenant du
« chromate d'ammonium, même si celle-ci renferme
« des sels ammoniacaux ou de l'acide acétique, si le
« chromate d'ammonium a été ajouté seulement en
« quantité suffisante pour former du bichromate,
« mais s'il n'y a pas d'acide libre. Dans ces circons-
« tances, le chromate de strontium reste entièrement
« en dissolution ; le chromate de baryum se préci-
« pite seul, mais comme il contient un peu de stron-
« tium, on est obligé pour obtenir la séparation com-
« plète de redissoudre le précipité et de le séparer
« de nouveau.

« L'application du procédé nécessite les réactifs
« suivants : 1° une solution à 10 pour 100 de chro-
« mate neutre d'ammonium, que l'on peut obtenir
« par neutralisation de bichromate d'ammonium
« par l'ammoniaque, et dans ce cas le liquide doit
« avoir une réaction plutôt acide qu'alcaline ; 2° une
« solution d'acétate d'ammonium à 31 pour 100 ;
« 3° de l'acide acétique à 1,065 de densité ; 4° de
« l'acide azotique à 1,2 de densité.

« On étend la solution des chlorures, après évapo-
« ration de l'acide libre, si c'est nécessaire, à 300
« cm³ (par chaque gramme du mélange salin), on
« ajoute 6 gouttes d'acide acétique et l'on précipite

« la liqueur chaude par un excès de solution de
« chromate d'ammonium. Après un repos d'une
« heure, on filtre la solution froide et on lave le
« précipité d'abord par décantation avec de l'eau
« fortement colorée en jaune par du chromate d'am-
« monium, en continuant jusqu'à ce que le filtratum
« ne donne plus de précipité avec l'ammoniaque et
« le carbonate d'ammonium. On continue ensuite le
« lavage avec de l'eau pure chaude, jusqu'à ce que
« le filtratum, mélangé avec une solution neutre
« d'azotate d'argent, ne prenne plus qu'une colora-
« tion brun-rougeâtre très faible. A l'aide de la fiole
« à jet, on fait tomber le précipité dans une capsule
« et on lave le filtre avec un peu d'acide azotique
« chaud. Après avoir complètement dissous le chro-
« mate de baryum, on étend à 200 cm³, on chauffe,
« on ajoute peu à peu 5 cm³ d'acétate d'ammonium,
« puis une quantité suffisante de chromate d'ammo-
« nium pour faire disparaître complètement l'odeur
« d'acide acétique. Au bout d'une heure, on décante
« sur un filtre, on fait digérer le précipité dans
« l'eau chaude, et, après refroidissement, on le porte
« sur le filtre, où on le lave avec de l'eau froide jus-
« qu'à ce que la réaction avec la solution d'argent
« ne soit plus qu'à peine visible. Le chromate de ba-
« rium, maintenant exempt de strontium, est, après
« dessiccation, soumis à une légère calcination (dessé-
« ché à 100°, il retient encore environ 0,50 pour 100
« d'eau). Les particules du précipité adhérant au
« filtre sont bien réduites lors de l'incinération du
« papier, ce que l'on reconnaît à la couleur verte de
« la cendre. Mais lors de la calcination à l'air, l'oxyde
« de chrome, en présence de la baryte nécessaire
« pour cela, se réoxyde complètement en passant à
« état de chromate.

« Les liquides filtrés contenant le strontium sont
« concentrés après addition de 1 cm³ d'acide azoti-
« que et ensuite précipités encore chauds avec de
« l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium. Com-
« me le carbonate de strontium précipité retient un
« peu d'acide chromique, on le dissout dans l'acide
« chlorhydrique et on précipite le strontium à l'état
« de sulfate en présence d'alcool.

« Cette méthode donne des résultats tout à fait sa-
« tisfaisants. »

Par ailleurs, FRESSENIUS, dans d'autres mémoi-
res (2), emploie, au cours de la séparation, d'une
part, le chromate de potassium dans une détermina-
tion qualitative, et, d'autre part, le chromate d'am-
monium pour une séparation quantitative, mais sans
en indiquer les raisons.

* * *

BAUBIGNY (3) précipite les trois cations à l'état de
carbonates, lave avec une solution étendue et chaude
de chlorure d'ammonium, et transforme en chlorures,
l'acidité apportée par l'acide chlorhydrique « pou-
« vant être corrigée par addition d'une quantité pro-
« portionnelle d'acétate alcalin ».

Dans ces conditions, dit l'auteur, « le bichromate
« de potassium ne précipite que le baryum, et tout
« le baryum, dont le chromate est insoluble dans
« l'acide chromique libre ou dans l'acide acétique
« très dilué. On ne pourrait, en milieu neutre, opérer
« avec le chromate jaune alcalin qui précipite égale-
« ment les sels de strontium et même ceux de cal-
« cium quand ces derniers sont concentrés. »

Dans le filtrat, BAUBIGNY précipite le strontium
sous forme de sulfate au moyen d'une solution de
sulfate de potassium à 2,5 grammes par litre. « La

« richesse de la liqueur en sulfate alcalin est telle,
« en effet, que le sulfate de calcium qui pourrait se
« former se trouve dans une quantité d'eau plus que
« suffisante pour le retenir en dissolution. »

« Le sulfate de strontium ainsi obtenu a toujours
« une teinte jaunâtre qu'il doit à un peu de chromate
« de strontium entraîné, cela malgré la solubilité de
« ce dernier sel dans les conditions d'opération. »

« Pour déceler la chaux, il y a urgence à éliminer
« l'acide chromique, parce qu'il fausserait toutes les
« réactions ultérieures ainsi que je l'expliquerai
« plus loin. Pour cela, dans la liqueur qu'on a filtrée
« du sulfate de strontium, on précipite à chaud, par
« du carbonate de potassium, le calcium et ce qui
« reste de strontium. »

L'auteur redissout les carbonates dans l'acide chlorhydrique en corrigeant au besoin l'acidité par l'acétate d'ammonium. A la solution, il ajoute du chlorure d'ammonium cristallisé et quelques gouttes de solution de ferrocyanure de potassium. Il obtient un précipité qui est une combinaison double de ferrocyanure de potassium et de calcium, peu soluble dans l'eau, insoluble dans le chlorure d'ammonium.

..

ROBIN (4) s'adresse aux chlorures ou aux nitrates.

Leur solution acide est rendue ammoniacale, puis il ajoute 2 pour 100 environ de chlorure d'ammonium, et, après avoir acidifié légèrement par l'acide acétique, il précipite le baryum à l'ébullition par le bichromate de potassium en excès.

Le précipité de chromate de baryum est recueilli
« sur filtre taré; le laver d'abord avec une solution
« à 0,5 pour 100 environ d'acétate d'ammonium légèrement alcalinisée par l'ammoniaque et tiède ;

« puis, terminer par une solution alcoolique (alcool
« à 95° : 10 parties, eau distillée : 90 parties). Por-
« ter le filtre à l'étuve $100-110^{\circ}$ pendant deux heures
« au moins et peser le chromate de baryte pour cal-
« culer ».

Le filtrat est rendu ammoniacal, porté à l'ébulli-
tion. « On introduit alors 3 à 4 pour 100 de sulfate
« d'ammoniaque cristallisé pur, et, après avoir main-
« tenu à 100° pendant 15 minutes, en prenant soin
« de maintenir la liqueur un peu alcaline par l'addi-
« tion d'ammoniaque, faire refroidir et recueillir le
« sulfate de strontium. (La liqueur doit posséder une
« teinte jaune d'or).

« Laver avec de l'eau chaude renfermant à peu
« près 0,5 à 1 pour 100 de sulfate d'ammoniaque et
« rendue légèrement ammoniacale, puis avec la so-
« lution alcoolique à 10 pour 100. »

« Sécher à l'étuve, incinérer et peser le sulfate de
« strontiane. »

Dans le filtrat porté à 80° , le calcium est précipité
par l'oxalate d'ammonium.

Après repos d'une demi-heure, l'oxalate de calcium
séché et calciné est transformé en carbonate ou en
sulfate.

* * *

AUTENRIETH (5) traite le mélange des chlorures
par l'alcool « non absolu ». Il recherche le baryum
sur une partie du précipité (flamme, eau de gypse,
acide hydrofluosilicique, bichromate de potassium en
solution acétique).

Le filtrat alcoolique est évaporé, repris par l'eau.
Une goutte de solution donne avec le chromate de po-
tassium des bouquets d'aiguilles jaunes solubles dans

l'acide acétique, « alors qu'une partie du chromate
« de baryum demeure indissoute ».

Pour rechercher le calcium, on évapore à sec la solution des chlorures avec de l'acide nitrique et l'on sépare les nitrates de calcium et de strontium par l'alcool absolu.

* * *

SKRABAL et NEUSTADTL (6) passent en revue diverses méthodes (FRESENIUS, SCHWEITZER, RUSSMANN) et concluent que pour séparer le baryum, le strontium et le calcium, on peut additionner la solution des sels, neutre ou acide, d'acétate d'ammonium en excès, chauffer et précipiter par le bichromate d'ammonium ajouté goutte à goutte.

Après repos et refroidissement, ils décantent sur filtre et lavent avec une solution froide d'acétate d'ammonium tant que le filtrat est jaune.

Ils dissolvent la totalité du précipité de chromate de baryum dans l'acide nitrique dilué, chaud ; ils ajoutent de l'ammoniaque jusqu'à précipité persistant, puis de l'acétate d'ammonium en excès, chauffent et laissent refroidir.

Le précipité est entraîné sur le filtre par une solution diluée, froide, d'acétate d'ammonium, puis il est lavé, séché et pesé dans une capsule de platine.

Le calcium et le strontium sont dosés dans le filtrat séparé du chromate de baryum par les méthodes habituelles.

* * *

CARON et RAQUET (7) précipitent les alcalino-terreux à l'état de carbonates par le carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium. Ils traitent le précipité de carbonates par l'acide acétique.

« D'ailleurs, un excès de cet acide, loin d'être nuisible, favorise la séparation du strontium d'avec le baryum. On pourra donc, sans inconvénient, employer jusqu'à 5 cm³ d'acide acétique pour des précipités assez volumineux.

« La solution obtenue est portée à l'ébullition afin d'éliminer le gaz carbonique, puis additionnée d'un excès de chromate d'ammonium acétique (4 ou 5 cm³ en général sont suffisants) ; le chromate de baryum précipite dans ces conditions et on l'élimine par filtration. A la liqueur, qui doit être rouge-orangé et ne plus précipiter par le réactif chromique, on ajoute de l'ammoniaque pur non carbonaté, de manière à transformer le bichromate en chromate neutre. On verse l'alcali jusqu'à teinte jaune pâle, puis encore une dizaine de gouttes pour se trouver en milieu nettement ammoniacal. Les liqueurs assez concentrées en sels de strontium donnent immédiatement une précipitation partielle de chromate de strontium ; les liqueurs étendues peuvent ne rien donner. On achève, ou l'on provoque, la précipitation par addition d'un volume d'alcool à 60-70°.

« L'acétate de calcium, même en solution saturée, ne peut ainsi réagir. Ce ne serait qu'en employant de l'alcool fort, à 80° au moins, qu'il pourrait se produire un dépôt de chromate de calcium.

« Après agitation et quelques instants de repos, le chromate de strontium est jeté sur filtre. La solution est enfin traitée par le ferrocyanure de potassium (approximativement 2 gouttes par cm³). Il se forme, dans le cas de la présence de calcium, un précipité de ferrocyanure double de potassium et de calcium.

« Lorsqu'il n'y a dans la liqueur que des traces de calcium, le précipité n'apparaît que sous l'in-

« fluence de la chaleur. Mais alors, il faut, avant
« de chauffer, ajouter à nouveau un peu d'ammo-
« niaque pour éviter la transformation du ferrocya-
« nure en ferricyanure. »

* * *

W.-C. BRAY (8) suit la méthode classique. Il précipite les alcalino-terreux sous forme de carbonates, transforme en acétates par action de l'acide acétique et sépare le baryum par le chromate de potassium. Le filtrat est additionné d'ammoniaque et d'alcool afin de précipiter le strontium. Le calcium est précipité au moyen du carbonate d'ammonium.

* * *

BIRNBRAUER (9) précipite les trois cations à l'état de carbonates qu'il traite par l'acide nitrique dilué.

Le nitrate de calcium est séparé par dissolution dans le mélange alcool-éther.

Les nitrates de baryum et de strontium sont dissous dans l'eau chaude. Après addition d'ammoniaque et d'acide acétique jusqu'à réaction acide, le baryum est précipité sous forme de chromate par le bichromate d'ammonium, à l'ébullition.

Le filtrat jaune additionné d'un égal volume de solution de sulfate d'ammonium au demi donne, après ébullition, un précipité blanc qui indique le strontium.

* * *

VAN DER HORN VAN DEN BOS (10).

« Le bichromate de potassium, dans une solution
« aqueuse légèrement acide, précipite le baryum
« quantitativement, alors que les sels de calcium et de
« strontium demeurent en solution. Seulement, quand

« on travaille avec des solutions trop concentrées
« un peu de chromate de strontium se mêle au
« précipité de chromate de baryum.

« Le filtrat du chromate de baryum concentré,
« neutralisé par l'ammoniaque, précipite. Il est à
« nouveau évaporé et mis à digérer avec de l'alcool
« à 50 pour 100. Le chromate de strontium est com-
« plètement insoluble. »

Le calcium est dosé dans le filtrat au moyen de l'oxalate d'ammonium.

* * *

BROWNING et BLUMENTHAL (11) traitent la solution des alcalino-terreux par l'acétate d'ammonium et précipitent par le sulfate d'ammonium.

Les sulfates sont lavés avec une solution saturée d'acétate d'ammonium. Ils réduisent par le charbon de sucre pur, ajoutent à la masse fondue 5 cm³ d'acide acétique au demi et chauffent pour chasser l'hydrogène sulfuré.

Le filtrat est traité par le chromate de potassium qui précipite le baryum. Dans la liqueur séparée, le calcium et le strontium sont précipités à chaud par du carbonate de sodium.

Ce précipité dissous peut être examiné au spectroscope. Si la quantité est trop faible, on lave soigneusement, on traite par l'acide nitrique et on sépare le strontium du calcium par l'alcool amylique.

* * *

I.-M. KOLTHOFF (12) sépare le baryum du strontium et du calcium en le précipitant avec un excès de bichromate de potassium en présence d'un peu d'acétate de sodium. Il laisse au repos pendant trois heures et titre, après filtration, l'excès de bichromate de potassium par l'iodure de potassium.

En présence de strontium, il prend 10 cm³ de solution à analyser à laquelle il ajoute 10 cm³ d'acide acétique 4N, 10 cm³ d'acétate de sodium 2N, 20 cm³ d'eau et un léger excès de bichromate de potassium.

Pour caractériser le strontium, il ajoute au filtrat de l'ammoniaque jusqu'à coloration jaune, puis de l'alcool éthylique à 50°.

De l'aveu de l'auteur, l'acétate d'ammonium fausse les résultats, et le strontium ne peut être déterminé en présence du baryum.

Le calcium gêne lorsque sa concentration est supérieure à 10 milligrammes pour 100 cm³ de solution (O, 1 N).

* * *

ESTÈVE (13) caractérise de petites quantités de baryum en présence de calcium et de strontium dans des solutions neutralisées, par l'acide sulfurique au 500°, ou le chromate de potassium au 1.000°.

Méthodes du Type ROSE

Ces méthodes s'appuient sur les réactions différentes des sulfates alcalino-terreux vis-à-vis des dissolutions de carbonates alcalins.

ROSE (14), dans son « *Traité complet de Chimie Analytique* », expose son procédé dans les termes suivants :

« On précipite dans la dissolution à analyser toutes les bases au moyen d'une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, et on fait bouillir. La baryte est ainsi précipitée à l'état de sulfate de baryte ; la strontiane et la chaux, au contraire, sont précipitées à l'état de carbonates. On lave le précipité jusqu'à ce qu'on ne puisse plus retrouver d'acide sulfurique dans l'eau de lavage. On traite ensuite le résidu par l'acide nitrique étendu.

« Le sulfate de baryte reste insoluble, tandis que les deux autres bases se dissolvent et peuvent, dans cette dissolution, être séparées l'une de l'autre comme cela a été décrit.

« Si les trois bases à séparer sont à l'état de sulfates et sous forme solide, elles peuvent être traitées, à la température ordinaire, par des dissolutions de carbonate de potasse ou de carbonate d'ammoniaque, ou bien, à une température élevée, par une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, ainsi que cela a été décrit à propos de la séparation de la baryte et de la strontiane. On obtient, dans tous les cas, du sulfate de baryte, du carbonate de strontiane et du carbonate de chaux. Après avoir dissout ces deux derniers dans l'acide nitrique, on peut les séparer par les méthodes indiquées. »

L'auteur, en effet, lorsqu'il traite au préalable la séparation des cations alcalino-terreux deux à deux, précise davantage les conditions de ses expériences. A propos du baryum et du strontium, il écrit :

« On traite à la température ordinaire les deux
« sulfates par une dissolution de carbonate de po-
« tasse et on laisse le tout en contact pendant quel-
« que temps, en ayant soin d'agiter fréquemment.

« Dans les journées chaudes de l'été, lorsque la
« température est entre 20° et 30°, il est bon de
« placer dans l'eau froide le verre dans lequel on
« fait l'expérience, et de changer cette eau de temps
« en temps, afin que la température du mélange,
« dont la décomposition doit s'opérer, soit toujours
« au-dessous de 20°.

« On peut employer une dissolution de carbonate
« neutre ou de bicarbonate de potasse. L'emploi du
« bicarbonate est cependant préférable. En opérant
« ainsi, le sulfate de baryte n'est pas modifié, tan-
« dis que le sulfate de strontiane est transformé en
« carbonate de strontiane. Au bout de douze heures,
« la transformation est complètement opérée lors-
« qu'on a eu soin d'agiter fréquemment.

« Pour plus de certitude, on peut laisser reposer
« le tout pendant vingt-quatre heures.

« On jette sur un filtre la portion insoluble et on
« lave d'abord avec une dissolution très étendue de
« carbonate de potasse et ensuite avec de l'eau pure
« à la température ordinaire jusqu'à ce que, dans
« l'eau de lavage, après qu'elle a été légèrement
« acidulée, on ne puisse plus reconnaître de trace
« d'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte. On
« doit éviter toute élévation de température.

« Il peut quelquefois être intéressant de détermi-
« ner la quantité d'acide sulfurique qui était com-

« binée avec la strontiane. Pour y arriver, on doit
« saturer par l'acide chlorhydrique la dissolution
« filtrée que l'on a préalablement réunie à l'eau de
« lavage, et y ajouter une dissolution de chlorure
« de baryum pour déterminer l'acide sulfurique à
« l'état de sulfate de baryte.

« Après avoir été lavé, le résidu insoluble est
« traité par l'acide chlorhydrique étendu. Le procédé
« le plus convenable est de le traiter par l'acide pen-
« dant qu'il est encore humide, conjointement avec
« le filtre. On ne doit pas favoriser la dissolution
« du carbonate de strontiane en élevant la tempéra-
« ture, parce qu'il pourrait se dissoudre une trace
« de sulfate de baryte. On lave le sulfate de baryte
« qui est resté insoluble et on en détermine le poids :
« dans la dissolution filtrée, on précipite, au moyen
« du carbonate d'ammoniaque, la strontiane qui s'y
« trouve dissoute.

« Au lieu de carbonate de potasse, on peut, avec
« le même succès, se servir d'une dissolution de
« carbonate d'ammoniaque. La décomposition s'opè-
« re à la température ordinaire avec ce dernier aussi
« bien qu'avec le carbonate de potasse. L'emploi du
« carbonate d'ammoniaque doit être préféré dans
« la plupart des cas : en effet, les sels de potasse
« exigent un lavage plus prolongé que les sels am-
« moniacaux.

« On ne doit pas, au contraire, employer une dis-
« solution de carbonate de soude. En effet, le sulfate
« de baryte ne peut être alors séparé du sulfate de
« soude que difficilement par des lavages.

« Si l'analyse doit être terminée en peu de temps,
« on emploie la méthode suivante : on traite les sul-
« fates par une dissolution de carbonate de potasse
« à laquelle on a ajouté environ un tiers, ou un peu
« plus, de sulfate de potasse. On fait bouillir le tout

« pendant quelque temps, on laisse la partie insoluble se déposer et on décante la liqueur. On fait
« bouillir encore une fois la partie insoluble avec une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, ce qui, cependant, est à peine nécessaire. On filtre et on lave la partie insoluble jusqu'à ce qu'on ne puisse plus reconnaître l'acide sulfurique dans l'eau de lavage. Dans cette méthode, le sulfate de strontiane est également transformé seul en carbonate, tandis que le sulfate de baryte reste indécomposé. Après avoir lavé le résidu, on opère sur ce résidu de la manière qui a été indiquée précédemment. Cette méthode a seulement l'inconvénient qu'on ne peut pas déterminer l'acide sulfurique du sulfate de strontiane décomposé.

« On ne doit pas non plus, dans ce cas, employer une dissolution de carbonate et de sulfate de soude. On doit encore moins opérer la décomposition au moyen d'une dissolution de carbonate et de sulfate d'ammoniaque en faisant bouillir pour favoriser la réaction, parce qu'alors le carbonate de strontiane, à mesure qu'il se forme, est immédiatement transformé de nouveau en sulfate de strontiane.

« Si les deux bases, la baryte et la strontiane, existent en même temps dans une dissolution, le mieux est d'y ajouter une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse et de faire bouillir. Il se forme ainsi un précipité de sulfate de baryte et de carbonate de strontiane ; on lave ce précipité et on sépare le carbonate de strontiane du sulfate de baryte au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, d'après la méthode indiquée. »

ROSE sépare ensuite le strontium du calcium par dissolution du nitrate de calcium au moyen de l'alcool absolu en mélange avec un égal volume d'éther bien rectifié.

L'auteur recommande surtout ce procédé « lorsqu'il n'existe, dans la chaux, que de petites quantités de strontiane ».

« Un autre mode de séparation de la strontiane et de la chaux peut s'appuyer sur le fait que, dans une dissolution de sulfate de strontiane, le sulfate de strontiane est complètement précipité quand on mélange cette liqueur avec une solution un peu concentrée d'un sulfate alcalin, tandis que le sulfate de chaux peut être facilement solubilisé par ce réactif. Cette méthode permet de séparer les deux bases, quel que soit l'acide qui existe en solution, et même si les sels à analyser sont à l'état de sulfates.

« On doit choisir de préférence le sulfate neutre d'ammoniaque pour opérer la séparation des deux bases par cette méthode. Si l'on ajoute cet agent, en liqueur un peu concentrée, à une dissolution d'un sel de strontiane, la plus grande portion de la strontiane est précipitée d'abord à l'état de sulfate de strontiane, et la plus petite portion du sulfate de strontiane qui reste alors dissoute forme peu à peu, avec le sulfate alcalin, un sel double qui est insoluble et qui se précipite avec le sulfate de strontiane.

« Ce sel se produit aussi bien lorsqu'on fait bouillir le tout pendant quelque temps et qu'on laisse reposer à température ordinaire.

« On emploie pour une partie de sel de strontiane environ cinquante parties de sulfate d'ammoniaque qui ont été dissoutes dans quatre parties d'eau. Si on traite par ce réactif une solution d'un sel de chaux, cette dernière reste claire aussi bien à la température ordinaire qu'à l'ébullition.

« Pour opérer la séparation, on solubilise dans une quantité d'eau aussi faible que possible les

« sels des deux oxydes alcalino-terreux (ils peuvent
« être combinés avec un acide quelconque donnant
« des sels solubles), et on y ajoute ensuite le sulfate
« d'ammoniaque dans quatre parties d'eau conte-
« nant, pour une partie de sel à analyser, cinquante
« parties de sel ammoniacal solide. On peut égale-
« ment faire bouillir le tout pendant quelque temps
« en ayant soin de remplacer l'eau évaporée et
« d'ajouter une très petite quantité d'ammoniaque
« (par l'ébullition, la dissolution de sulfate d'ammo-
« naque devient, en effet, un peu acide) ; ou encore
« on laisse reposer pendant au moins douze heures,
« à température ordinaire. On filtre et on lave le
« sulfate de strontiane avec une liqueur concentrée
« de sulfate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se pro-
« duise plus de précipité dans l'eau de lavage par
« action de l'oxalate d'ammoniaque. Le lavage est
« terminé en peu de temps.

« Après avoir brûlé le filtre, on chauffe le préci-
« pité avec précaution dans un creuset de platine,
« d'abord faiblement et ensuite plus fortement, pour
« chasser le sulfate d'ammoniaque retenu par le
« précipité. Par la calcination il se produit une quan-
« tité excessivement faible de sulfure de strontium :
« on humecte alors la masse calcinée avec un peu
« d'acide sulfurique étendu, on chauffe faiblement,
« on calcine et on détermine le poids de sulfate de
« strontiane. Dans la liqueur qui s'est séparée par
« filtration et à laquelle on a réuni l'eau de lavage,
« on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.
« Mais, avant d'opérer cette précipitation, on doit
« étendre la dissolution d'une assez grande quantité
« d'eau.

« Le résultat obtenu est assez exact, cependant le
« poids de strontiane est un peu trop élevé, tandis

« que le poids de la chaux est relativement faible.
« Les différences peuvent s'élever à 3 ou 4 pour 100.

« Au lieu de sulfate d'ammoniaque, on peut se
« servir de sulfate de potasse ou de soude. L'emploi
« de ces derniers a un grand inconvénient : c'est
« qu'il faut séparer le sulfate de strontiane précipité
« du sulfate alcalin fixe entraîné, ce que l'on ne
« peut opérer convenablement qu'en transformant,
« au moyen d'un carbonate alcalin, le sulfate de
« strontiane en carbonate de strontiane.

« Lorsque la substance qui contient à la fois du
« sulfate de strontiane et du sulfate de calcium est
« solide, et lorsqu'on veut y séparer les deux bases
« l'une de l'autre, on doit, après avoir réduit cette
« substance en poudre très fine, la traiter par
« deux cents parties d'une solution concentrée de
« sulfate d'ammoniaque qui contienne cinquante
« parties de sulfate d'ammoniaque solide, et faire
« bouillir en ayant soin de remplacer l'eau évaporée
« et d'ajouter un peu d'ammoniaque. »

.*.

A.-G. PATTERSON (15) propose deux méthodes de séparation qui s'appuient, dit-elle, sur « le principe de la précipitation fractionnée ». L'auteur, sans l'indiquer, emprunte à ROSE son procédé de précipitation par un mélange de carbonate et de sulfate alcalins. Il emploie cependant, contrairement à ce que préconise ROSE, les deux sels ammoniacaux en opérant à la température d'ébullition, et isole ainsi le sulfate de baryum.

A.-G. PATTERSON abandonne alors le procédé ROSE pour transformer les carbonates de strontium et de calcium, non plus en nitrates ou en sulfates, mais en acétates. La liqueur qui renferme les acétates « est
« rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque et

« traitée alors par un excès de carbonate d'ammo-
« nium et d'oxalate d'ammonium mélangés, et on la
« porte à l'ébullition. On laisse alors au repos pen-
« dant vingt à trente minutes, en agitant de temps
« en temps. On filtre et le précipité est lavé jusqu'à
« ce qu'il soit exempt des réactifs précipitants. Ce
« précipité est formé d'oxalate de calcium et de car-
« bonate de strontium. On l'entraîne hors du filtre
« par un peu d'eau et on ajoute un volume et demi
« d'acide acétique à 1 pour 100. Le mélange est agité
« vigoureusement pendant quelques minutes pour
« dissoudre le carbonate de strontium et chasser le
« gaz carbonique.

« Comme précédemment, on doit ajouter suffi-
« samment d'acide pour que la réaction soit complè-
« te. On filtre, et le résidu, constitué par de l'oxalate
« de calcium, est lavé. Le filtrat est rendu légè-
« ment alcalin par de l'ammoniaque et le strontium
« est précipité par du sulfate ou du carbonate d'am-
« monium. On évapore la solution si son volume est
« trop grand et l'on confirme la présence du stron-
« tium à la flamme. On fait de même pour le cal-
« cium dans l'oxalate de calcium.

« En présence simultanée des deux ions carbo-
« nate et oxalate, le strontium est vraisemblable-
« ment précipité en presque totalité sous forme de
« carbonate, tandis que le calcium précipite à l'état
« d'oxalate si on laisse un certain temps en contact
« pour que l'action s'achève. En l'absence de calcium,
« le précipité formé par addition de carbonate d'am-
« monium et d'oxalate d'ammonium est constitué par
« du carbonate de strontium, et se dissout facile-
« ment dans l'acide acétique. En l'absence de stron-
« tium, le précipité est formé d'oxalate de calcium
« très faiblement soluble dans l'acide acétique froid
« à 1 pour 100, si bien, qu'en l'absence de strontium,

« un léger nuage apparaît par traitement de la solution acétique au moyen de carbonate d'ammonium. Cette solubilité paraît décroître si le précipité est laissé au repos vingt ou trente minutes avant la filtration. Une petite quantité de magnésium peut ici apparaître sous forme d'oxalate de magnésium, que l'on distingue du calcium à la flamme.

« Les deux points les plus importants pour une séparation nette sont : d'abord, laver suffisamment les précipités, et, en second lieu, laisser reposer les précipités avant de filtrer. Dans ces conditions, la méthode ne diffère pas des autres. Si le lavage n'est pas complet et que l'ion sulfate demeure sous forme soluble, mêlé au résidu de sulfate insoluble et de carbonate, il se combinera par suite avec l'ion strontium lors de la dissolution du carbonate de strontium dans l'acide acétique, une partie du sulfate de strontium demeurera dans le résidu mélangé au sulfate de baryum. Quant au second point, la question de temps est probablement nécessaire du fait que les solubilités de certains de ces sels sont très voisines, comme, par exemple, celles du sulfate de baryum et du carbonate de baryum, et celles du sulfate de strontium et du carbonate de strontium ; on doit par suite observer une certaine durée de contact en vue de la formation complète du moins soluble des deux ; d'ailleurs, l'action serait à peu près complète après simple chauffage du mélange. C'est ce qui semble résulter du fait que, si le précipité de carbonates et de sulfates n'est pas laissé au repos avant la filtration, du baryum apparaît dans la solution d'acétates de strontium et de calcium même si l'on chauffe le mélange avec de l'acide acétique à 1 pour 100, mais sans avoir atteint l'ébullition. Ceci est confirmé par l'observation

« suivante : le mélange laissé au repos, même porté
« à l'ébullition avec de l'acide acétique à 1 pour 100,
« donne un filtrat ne renfermant plus de baryum.
« Les choses se passent de même dans le cas du car-
« bonate de strontium et de l'oxalate de calcium. Si
« on filtre immédiatement après l'addition des
« agents précipitants, ou après quelques minutes
« de chauffe, ni la flamme du calcium, ni celle du
« strontium, quand on a employé une faible quan-
« tité de l'un ou de l'autre, ne sont pures. Comme le
« montreront les expériences suivantes, ce n'est pas
« le cas lorsque le mélange de précipités est laissé au
« repos après avoir été chauffé.

« La seconde méthode met en œuvre le même prin-
« cipe, avec une application quelque peu différente.
« Dans cette méthode, le sulfate de strontium est
« dissous au moyen de l'acétate de plomb, le sulfate
« de plomb moins soluble précipitant.

« Les solubilités (STIEGLITZ) des sulfates des mé-
« taux alcalino-terreux et du sulfate de plomb sont
« les suivantes, exprimées en molécules par litre :

Ba SO ⁴	0,00001
Sr SO ⁴	0,00062
Ca SO ⁴	0,015
Pb SO ⁴	0,00013

« On voit que le sulfate de plomb se place entre
« ceux de baryum et de strontium.

« Si l'on ajoute de l'acétate de plomb à une sus-
« pension aqueuse des sulfates de calcium, de stron-
« tium et de baryum, le calcium et le strontium pas-
« sent en solution sous forme d'acétates, le sulfate
« de plomb se précipitant. Le sulfate de baryum de-
« meure.

« La méthode est la suivante : une partie de la
« solution est examinée en vue de rechercher le
« baryum par le chromate de potassium et la flam-
« me. Le restant de la liqueur, contenant toujours
« le baryum, est alors additionné de chlorure d'am-
« monium et de sulfate d'ammonium pour précipiter.
« On porte à l'ébullition. La majeure partie du cal-
« cium demeure en solution. Le baryum et le stron-
« tium, avec peut-être une petite quantité de calcium,
« précipitent à l'état de sulfates. On recueille sur
« un filtre, lave à deux reprises, entraîne par lava-
« ges dans un bécher et traite par un excès de so-
« lution d'acétate de plomb (N). On chauffe ce mé-
« lange, sans atteindre l'ébullition, pendant quelques
« minutes, et on filtre. Le filtrat contient l'acétate
« de strontium, l'excès d'acétate de plomb, et pro-
« bablement une petite quantité d'acétate de cal-
« cium. Le résidu renferme les sulfates de plomb et
« de baryum. Dans le filtrat, on élimine l'excès de
« plomb par l'hydrogène sulfuré et on y recherche
« le strontium avec du sulfate d'ammonium, ou
« avec du carbonate et de l'oxalate, selon la mé-
« thode I.

« Il ressort des expériences suivantes que si on
« porte le mélange à ébullition en présence d'acétate
« de plomb, du baryum entre en solution (expérien-
« ces 1 et 2). Si, toutefois, le mélange de sulfate
« est chauffé sans atteindre l'ébullition avec le sel
« de plomb, le baryum ne se dissout pas, tandis que
« le strontium est dissous (expériences 3 et 4). »

Méthode EBLER

Le principe de cette méthode est le suivant : « Le chlorure de baryum est à peu près insoluble dans environ dix fois son poids d'acide chlorhydrique aqueux et normal, tandis que les chlorures de strontium et de calcium s'y dissolvent facilement. »

La liqueur renfermant les cations alcalino-terreux séparés par filtration des sulfures précipitables par le sulfure d'ammonium en liqueur ammoniacale est évidemment fort riche en sels ammoniacaux. Or, la précipitation des alcalino-terreux par le carbonate d'ammonium est gênée ou empêchée lorsque, dans la solution, existent des sels ammoniacaux. Cette réaction a été étudiée par CANTONI et GOGUELIA (16).

Dans ces conditions, EBLER (17) recommande d'éliminer par calcination les sels ammoniacaux avant toute précipitation par le carbonate d'ammonium.

L'auteur juge encore préférable d'ajouter à la solution aqueuse des sels ammoniacaux, de l'acide azotique fumant, lequel, agissant sur le chlorure d'ammonium, le décompose en dégageant du chlore.

Dans ces conditions, les alcalino-terreux sont transformés en chlorures. On évapore à sec pour chasser l'excès d'acide nitrique.

« Le résidu est dissous dans la plus faible quantité possible d'acide chlorhydrique. On ajoute alors avec précaution de l'ammoniaque en quantité suffisante pour empêcher la précipitation ultérieure de l'hydrate de magnésium (en admettant que la totalité du mélange salin à analyser est constituée par un sel de magnésium).

« Ensuite, on dissout le précipité obtenu par le carbonate d'ammonium dans de l'acide chlorhydri-

« que légèrement étendu. La solution ainsi obtenue
« est additionnée de dix fois son volume d'acide chlorhydrique concentré (environ dix fois normal). On
« agite et on filtre sur un filtre « dur » préalablement imprégné d'acide chlorhydrique concentré.

« Le précipité recueilli est lavé sur le filtre au
« moyen du même acide chlorhydrique ; on laisse
« sécher. Ce précipité est constitué par du chlorure
« de baryum, presque insoluble dans l'acide employé.
« On aura soin ensuite de déterminer le poids du
« résidu ainsi obtenu et de vérifier à la flamme la
« présence du sel de baryum.

« Le filtrat renferme les chlorures de strontium
« et de calcium.

« Leur solution chlorhydrique est évaporée à sec
« pour chasser l'excès d'acide. On reprend par le
« moins d'eau possible les sels ainsi isolés. Pour
« précipiter de cette liqueur le strontium, aussi complètement que possible, à l'état de sulfate de strontium en évitant d'entraîner du sulfate de calcium insoluble, il convient d'employer de l'acide sulfurique dilué en telle proportion que, dans l'unité de
« volume, il y ait autant de molécules d'acide sulfurique qu'en renferme, à la température ordinaire, l'unité de volume de la solution saturée en
« sulfate de calcium. Or, un litre d'eau saturée de
« gypse renferme, à 18°, 0,01495 molécule de
« Ca SO_4 , ce qui correspond à 0,015 molécule d'acide
« sulfurique.

« On laisse la liqueur au repos pendant une heure
« pour permettre au précipité de se former complètement. On filtre et on examine au spectroscope
« le résidu ainsi séparé.

« Dans le filtrat se trouve tout le calcium, ainsi
« qu'une faible quantité de strontium correspondant

« à la solubilité du sulfate de strontium à la tem-
« pérature du laboratoire. (A 18°, un litre d'eau
« dissout 0,114 gramme, soit 0,006 molécule de
« Sr SO_4 .)

« Pour éviter que le strontium ne précipite en
« même temps que le calcium par l'oxalate d'ammo-
« nium, il convient de diluer avec un égal volume
« d'eau. En effet, la solubilité de l'oxalate de stron-
« tium à 18°, pour 1.000 cm^3 d'eau, est de 0,046
« gramme, soit 0,26 molécule. La liqueur est alors
« additionnée d'ammoniaque concentré jusqu'à réac-
« tion alcaline, puis d'oxalate d'ammonium en excès.
« L'oxalate de calcium précipite. Après un repos
« prolongé, on jette sur un filtre, on lave à l'eau
« ammoniacale et on examine au spectroscope. »

Méthodes du Type POLONOVSKI

Le procédé de séparation que M. POLONOVSKI (18) considère comme rapide, à l'inverse des autres méthodes connues, se base sur la différence de solubilité des thiosulfates et des sulfites alcalino-terreux.

1° « L'hyposulfite de baryum est très peu soluble, surtout en milieu alcoolique ; les hyposulfites de strontium et de calcium sont, au contraire, très solubles.

2° « Le sulfite de strontium est très peu soluble (moins même que le sulfate) ; le sulfite de calcium est relativement soluble. »

L'auteur, après quelques considérations fort intéressantes sur la solubilité des thiosulfates et sulfites alcalino-terreux, expose dans les termes suivants la technique qu'il propose :

« Le précipité des carbonates alcalino-terreux (CO_3Ba , CO_3Sr , CO_3Ca) est repris par quelques centimètres cubes d'acide acétique étendu au 1/5, et la solution acétique est ensuite portée à l'ébullition pour éliminer les dernières traces de gaz carbonique, puis neutralisée par l'ammoniaque. On prélève 5 cm³, auxquels on ajoute 5 cm³ d'alcool à 60° et environ le même volume d'une solution saturée de thiosulfate de sodium dans l'alcool à 30°. Cette solution se fait avec :

$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 75 grammes

Alcool à 30°..... 1.000 grammes

« et doit être filtrée au bout de vingt-quatre heures. Elle se conserve ensuite fort bien sans se troubler.

« On a, en présence de baryum, une précipitation
« immédiate (1) qu'on active en agitant vigoureuse-
« ment. On laisse la cristallisation de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ba}$ s'ef-
« fectuer pendant dix minutes. On centrifuge ou on
« filtre, et on prélève 10 cm³ du filtrat (soit envi-
« ron quatre travers de doigt dans un tube à essai
« ordinaire de 16 centimètres), et on ajoute à ces
« 10 cm³, 1 cm³ (20 gouttes) d'une solution de
« sulfate de potassium à 7 grammes par litre. On
« agite vigoureusement et l'on filtre à nouveau pour
« éliminer le sulfate de baryte formé.

« On ajoute au filtrat la moitié de son volume de
« sulfite de soude à 1/300^e en solution alcoolique à
« 30°. Un trouble laiteux, qui se dépose rapidement,
« décèle le strontium. On achève la précipitation
« complète du strontium par un excès de sulfite de
« soude en solution concentrée (ou de sulfate de po-
« tassium). On centrifuge ou l'on filtre, et, après
« acétification et dilution du filtrat à l'eau distillée,
« on recherche le calcium par l'oxalate d'ammonium.

REACTIFS NECESSAIRES

- | | | |
|---|-----------|--|
| 1° $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ | 75 gr. | } Faire dissoudre à froid
$\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ dans l'eau, ajou-
ter l'alcool, laisser dépo-
ser 24 heures et filtrer. |
| H^2O bouillie. | 650 gr. | |
| Alcool à 95°, | | |
| q.s.p. | 1.000 gr. | |
| 2° SO^3Na^2 | 1 gr. | } M é l a n g e r, conserver
bouché à l'abri de l'air et
de la lumière. |
| H^2O bouillie. | 200 gr. | |
| Alcool à 95°.. | 100 gr. | |
| 3° SO^4K^2 | 7 gr. | |
| H^2O | 1.000 gr. | |

(1) En solution aqueuse, la précipitation de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ba}$ n'est pas immédiate, il faut amorcer la cristallisation en grattant la paroi du tube avec un agitateur.

Tableau Dichotomique de l'Analyse

Liqueurs $+NH^4OH + NH^4Cl +$ $CO^3(NH^4)_2$ Précipité de carbonate dissous dans quelques cm³ de CH^3COOH au 1/5°. On fait bouillir, on neutralise par NH^4OH. On ajoute un volume d'alcool à 60° et un volume de $S^2O^3Na^2$ alcoolique à 30°.	Liquieur	Précipité <i>Ba</i>. Agiter. Laisser 10 minutes en contact et filtrer.	
		On ajoute 1/10° du volume de SO^4K^2 à 7 gr. par litre. On filtre et on ajoute 1/2 volume de SO^3Na^2 alcoolique à 30°.	Précipité <i>Sr</i> Ajouter alors SO^4K^2 en excès et filtrer. Aciduler par CH^3COOH très étendu $+ C^2O^4(NH^4)_2$

,.

M. DEHORTER (19), dans sa thèse, a repris de façon détaillée le procédé de séparation préconisé par M. POLONOVSKI. Il étudie les solubilités des sels alcalino-terreux qu'il isole au cours de l'analyse et arrive à des conclusions identiques à celles de M. POLONOVSKI.

Aux différentes méthodes exposées précédemment, que des points communs nous ont permis de grouper, il convient d'ajouter les quelques procédés suivants; ils ne se rattachent aux méthodes précitées que par leur objet même.

J. DUPASQUIER (20) s'appuie sur le fait « que la
 « chaux, à l'état de sel soluble ou de sulfate, est
 « intégralement transformée en tartrate dans un
 « liquide renfermant un tartrate ou un bitartrate
 « alcalin et un sulfate soluble, tandis que les sels
 « solubles des deux autres métaux sont, dans les

mêmes conditions, transformés en sulfates insolubles. »

Il traite à cet effet le mélange des trois sels alcalino-terreux par une solution de tartrate et de sulfate d'ammonium. L'auteur conclut en ces termes :
« Cette méthode d'analyse indirecte n'est pas applicable dans le cas où l'un des deux oxydes, baryte ou strontiane, se trouve en très faible quantité par rapport à l'autre. »

..

M. STANLEY et R. BENEDICT (21) utilisent la propriété de l'iodate de baryum d'être « très peu soluble dans l'eau, mais pratiquement insoluble dans un excès de solution d'iodate de potassium de concentration convenable, même en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

« L'iodate de strontium est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. L'iodate de calcium est plus soluble que les iodates de baryum et de strontium. »

Les auteurs recommandent la technique suivante :

« Une portion de 2 à 3 cm³ de la solution à essayer est acidifiée avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique 5N, et, au liquide ainsi obtenu, on ajoute son volume d'une solution saturée d'iodate de potassium ; si un précipité se forme *immédiatement*, c'est qu'il existe du baryum. Si aucun précipité ne se forme, c'est que le baryum est absent ; si, au contraire, il se forme un précipité très lentement, c'est l'indice qu'il existe du baryum en petite quantité ou du strontium en quantité considérable. Dans quelques cas, la présence ou l'absence du baryum peut être confirmée par l'addition de quelques gouttes d'une solution de bichromate à la solution primitive, mais cet essai est rarement nécessaire.

« Lorsqu'on a établi la présence ou l'absence de
« baryum, la solution est agitée et abandonnée au
« repos pendant un quart ou une demi-minute. Le
« précipité est séparé par le filtre, et, à une por-
« tion du filtratum (mais pas aux premières por-
« tions filtrées), on ajoute un peu plus que son
« volume d'une solution saturée de sulfate d'ammo-
« nium ; le mélange est porté à l'ébullition. Un pré-
« cipité blanc permanent à l'ébullition indique la
« présence du strontium par la formation de sulfate
« de strontium.

« A une autre portion de la solution primitive,
« on ajoute deux fois son volume d'une solution sa-
« turée d'iodate de potassium ; on agite le mélange
« et on le laisse reposer pendant une demi-minute
« ou une minute, puis on filtre ; au filtratum on
« ajoute un peu d'oxalate d'ammonium ; la solution
« est portée à l'ébullition ; la formation à froid ou
« à chaud d'un précipité blanc d'oxalate de calcium
« indique la présence du calcium. »

..

P. DUTOIT et P. MOJOIN (22) établissent trois équations à trois inconnues qui leur permettent de déterminer quantitativement les trois alcalino-terreux. Dans une première opération ils précipitent calcium, strontium et baryum au moyen d'une solution titrée de sulfate de lithium en milieu alcoolique. Ils dosent ensuite baryum et strontium au moyen du chromate de lithium en présence d'alcool. Enfin, dans une troisième et dernière opération, le baryum est isolé sous la forme de fluosilicate.

..

A. KLING (23) s'appuie sur le fait que « la très
« grande insolubilité des racémates de calcium ou
« de strontium dans l'eau ou les solutions acétiques,
« peut être mise à profit, dans certains cas, pour
« rechercher ou séparer les métaux alcalino-ter-

« reux des mélanges complexes qui les renferment. »

« Pour effectuer l'essai, on opère sur la solution
« contenant environ 4 à 5 pour 100 du sel à essayer.
« on la neutralise par du carbonate de soude et on
« l'additionne d'une quantité d'acétate de soude plus
« que suffisante pour transformer les sels alcalino-
« terreux en acétates, puis de quelques gouttes d'aci-
« de acétique ; on y verse enfin une solution à 10
« pour 100 d'acide racémique pur. S'il ne se produit
« pas de précipité, c'est que l'essai ne contient ni
« calcium ni strontium ; dans le cas contraire, le
« précipité renferme les racémates de ces deux mé-
« taux.

« Malheureusement, ces racémates entraînant tou-
« jours avec eux des quantités non négligeables de
« baryum, qu'on ne parvient pas à séparer complè-
« tement en redissolvant les racémates dans l'acide
« chlorhydrique et les reprécipitant ultérieurement
« par l'acétate de soude. Aussi, cette méthode ne
« peut-elle s'appliquer rigoureusement qu'à la re-
« cherche du calcium ou du strontium en présence
« de baryum, mais non à la séparation et au dosage
« des deux premiers en présence du troisième. »

..

Mlle TEODOSSIU (24) précipite les alcalino-terreux à l'état de sulfates et traite par une solution de citrate d'ammonium : le sulfate de calcium seul est soluble.

Le résidu des sulfates de strontium et de baryum est traité à l'ébullition par une solution de carbonate d'ammonium : le sulfate de strontium seul est transformé en carbonate.

..

G. DENIGES (25) propose l'acide iodique comme réactif microchimique des combinaisons solubles et insolubles du calcium, du strontium et du baryum.

CHAPITRE II

D'autre part, certains auteurs ont réalisé la séparation des alcalino-terreux non plus en envisageant la présence simultanée des trois cations, mais seulement celle de deux d'entre eux.

Séparation du Baryum et du Strontium

P.-E. BROWNING (26) s'adresse à l'action de l'alcool amylique sur les bromures de baryum et de strontium.

L'auteur « traite les carbonates de baryum et de
« strontium précipités et bien lavés par de l'acide
« bromhydrique préparé par mélange de proportions
« définies de bromure de potassium en solution avec
« un mélange encore chaud d'acide sulfurique et
« d'eau, filtration du sulfate de potassium qui se sé-
« pare par refroidissement, et distillations successi-
« ves du filtrat jusqu'à ce que le distillat ne con-
« tienne plus trace appréciable d'acide sulfurique.

« Les titres des solutions de bromures de baryum
« et de strontium ainsi préparées furent déterminés
« par précipitation de portions définies, mesurées
« et pesées, avec de l'acide sulfurique (le strontium,
« d'après la méthode qui consiste à ajouter de l'al-
« cool éthylique pour augmenter l'insolubilité, et le
« baryum, d'après le mode proposé par le Docteur
« F.-W. MAR, qui consiste à le précipiter par un
« excès d'acide sulfurique en présence d'acide chlo-
« rhydrique).

« Des expériences préliminaires sur les bromures
« formés de cette manière donnèrent des résultats
« satisfaisants : le sel de baryum paraissant être

« complètement insoluble, tandis que le sel de strontium se dissout librement. »

L'auteur étudie les solubilités dans différentes expériences et constate qu'un peu de sel de strontium souille toujours le baryum. Dans une autre série d'expériences, il a recours à un double traitement. « Dans cette série, l'effet contaminant du sel de strontium disparaît presque entièrement, laissant une perte d'environ 0,0025 gramme d'oxyde à ajouter au baryum, et une quantité correspondante de sulfate (0,0040 gramme) à soustraire du sulfate de strontium avant de le calculer à l'état d'oxyde. »

..

F.-A. GOOCH et M.-A. SODERMAN (27) s'appuient sur l'insolubilité du chlorure de baryum dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'éther. Leur procédé rappelle la méthode EBLER.

« Dans l'application pratique de la méthode exposée, la solution du mélange de chlorures dans la plus petite quantité d'eau possible peut être réalisée facilement par addition aux sels secs, contenus dans une capsule, d'une très petite quantité d'eau (d'abord 0,2 cm³ environ, si cela est nécessaire, en rajouter ensuite). On chauffe doucement en agitant, et ensuite on refroidit. Si des cristaux se séparent par refroidissement, on répète l'opération avec précaution jusqu'à obtention d'une solution saturée à froid.

« La précipitation est commencée en ajoutant le mélange acide-éther à la solution aqueuse, froide et saturée, goutte à goutte, et en agitant constamment pendant l'addition des deux ou trois premiers centimètres cubes du réactif précipitant. Après que le réactif précipitant est ajouté en quantités

« nécessaires pour compléter la précipitation du
« chlorure de baryum et dissoudre le chlorure de
« strontium — 50 à 75 cm³ pour des quantités ne
« dépassant par 0,5 gramme du mélange de sels, ou
« 0,3 gramme du chlorure anhydre de strontium —
« le liquide est décanté sur amiante au creuset de
« GOOCH.

« Le résidu est lavé et entraîné sur le filtre avec
« la mixture quatre pour un d'acide chlorhydrique
« concentré (38 %) et d'éther (on lave avec le petit
« jet d'une bouteille à laver). On sèche à 150°, et
« on pèse sous forme de chlorure de baryum
« anhydre. »

* * *

THÉODORA-P. RAIKOW (28) étaye sa méthode de recherche du strontium en présence du baryum au moyen d'une solution de gypse sur le fait que le sulfate de baryum précipite plus rapidement que le sulfate de strontium, le strontium pouvant être, après filtration, décelé dans le filtrat.

L'auteur reconnaît cependant que le sulfate de baryum « hâte la formation du sulfate de strontium ».

* * *

L. SZEBELLEDY (29) déclare que la séparation du baryum et du strontium ne peut se faire au moyen d'un chromate si l'un des deux constituants du mélange n'existe qu'en faibles proportions.

L'auteur a recours à la séparation par différence de solubilité.

Il transforme les nitrates en bromures, traite par l'alcool isobutylique et chauffe à 100° : le bromure de strontium passe en solution. Le strontium est dosé dans le filtrat à l'état de sulfate, le baryum,

sous forme de bromure, est séché à 180° et pesé. L'auteur recommande de faire plusieurs épuisements par l'alcool isobutylique. Ces épuisements faussant par la suite ses dosages, il recommande d'augmenter le poids du bromure de baryum d'autant de fois 0,5 mgr. qu'on a fait d'épuisements, le poids du sulfate de strontium devant être diminué dans les mêmes proportions.

Dans un autre article, le même auteur emploie la méthode au chromate. Dans 100 cm³ de liquide, contenant environ 0,30 gramme de mélange, il ajoute 5 grammes de chlorure d'ammonium et 15 cm³ d'acide acétique N. Il précipite le baryum à l'ébullition par le chromate de potassium à 10 pour 100.

Après un repos de vingt-quatre heures, le filtrat, auquel on joint les eaux de lavage, est alcalinisé par l'ammoniaque, réduit à 100 cm³ au bain-marie, et le strontium y est précipité par l'oxalate de potassium.

Ici encore, l'auteur introduit dans ses résultats des corrections.

Séparation du Baryum et du Calcium

F.-W. MAR (30), comme EBLER, s'adresse à l'insolubilité du chlorure de baryum dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'auteur étudie les solubilités des chlorures dans l'acide chlorhydrique, et s'adresse au chlorure de baryum cristallisé avec deux molécules d'eau et au chlorure de calcium pur fondu, après cinq à dix minutes, puis après vingt-quatre heures, enfin en présence d'alcool qui « n'augmente ni ne diminue la » solubilité du chlorure de baryum ».

L'auteur expérimente ensuite sur des solutions additionnées d'acide chlorhydrique, refroidies, dans lesquelles il fait passer pendant deux heures un courant de gaz chlorhydrique. Il arrive au résultat suivant, que « même dans la solution la plus concentrée en acide chlorhydrique qui soit possible (à la température ordinaire), le chlorure de baryum est soluble à un degré considérable ».

Enfin, l'auteur constate que l'addition d'éther diminue considérablement cette solubilité.

« Le chlorure de baryum est soluble dans des proportions qui ne dépassent pas 1 pour 20.000 dans l'acide chlorhydrique pur, concentré, mais la solubilité croît rapidement avec la diminution de la force de l'acide. Dans l'acide chlorhydrique concentré contenant de l'éther, il est soluble en quantité ne dépassant pas 1 pour 120.000. Pour employer ce fait dans la séparation du baryum d'avec le calcium et le magnésium, les chlorures des terres sont dissous dans la plus petite quantité d'eau bouillante qui soit possible, et précipités par 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré avec addition de 5 cm³ d'éther absolu, après refroidissement. L'acide peut être ajouté goutte à goutte au début, laissant le précipité formé se dissoudre aussi longtemps que possible, car le précipité ainsi obtenu est en gros cristaux, se filtre rapidement, et est moins susceptible de renfermer un corps étranger.

« Après repos de quelques minutes, le précipité est filtré sur creuset de GOOCH, lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré contenant environ 10 pour 100 d'éther et séché à 150-200° C. La méthode est sûre et rapide et possède l'avantage, quand on doit faire plusieurs expériences, que le précipité peut être séparé du filtre par un peu

« d'eau, et, après chauffage, le creuset et le filtre
« peuvent être employés de nouveau sans être re-
« pesés. »

* * *

P.-E. BROWNING (31) sépare le baryum du calcium par action de l'alcool amylique sur les nitrates à la température de l'ébullition.

L'auteur étudie tout d'abord l'action de l'alcool amylique sur le nitrate de baryum seul, entre 128 et 130° C, et conclut à l'insolubilité du sel sec (mais non anhydre).

« Les expériences suivantes furent entreprises en
« vue de séparer les nitrates de baryum et de cal-
« cium. Des quantités définies d'une solution de
« nitrate de baryum furent mesurées à l'aide de bu-
« rettes dans des capsules tarées et pesées, comme
« il a été déjà décrit. On ajouta alors la solution de
« nitrate de calcium et fit une pesée nouvelle. L'eau
« fut évaporée, les sels secs dissous de nouveau dans
« la plus petite quantité d'eau possible, et bouillis
« comme précédemment avec 30 cm³ d'alcool amy-
« lique. Le sel de baryum fut séparé par filtration
« dans un creuset de platine perforé contenant un
« filtre d'amiante, le tout fut séché et pesé comme
« il a été dit. Le calcium fut déterminé dans le
« filtrat sous forme de sulfate, par évaporation de
« l'alcool, traitement par un excès d'acide sulfurique
« et calcination.

« Dans la série III, on a recours à un double trai-
« tement par l'alcool. Dans ces expériences, après
« la première ébullition déjà décrite, l'alcool est dé-
« canté sur filtre d'amiante dans les conditions men-
« tionnées, et recueilli dans une capsule placée pour
« le recevoir. Le résidu est alors séché à feu doux
« sur une tôle chauffante pour chasser l'alcool amy-

« lique, dissous dans quelques gouttes d'eau ; cette
« solution, traitée par une goutte d'acide nitrique
« dilué pour maintenir le sel à l'état de nitrate, est
« évaporée à siccité. Après dissolution dans quelques
« gouttes d'eau, on ajouta 30 cm³ d'alcool, et l'ébul-
« lition fut répétée. Le résidu fut filtré sur le filtre
« sur lequel avait été décantée la première portion
« et lavé avec de l'alcool amylique, en prenant soin
« de détacher toutes les particules de la capsule en
« frottant doucement. Le creuset et le résidu furent
« chauffés à 150° C, comme précédemment, et pe-
« sés. Les résultats après un traitement sont aussi
« satisfaisants que ceux obtenus après double trai-
« tement, ce qui simplifie considérablement la mé-
« thode.

« Dans la séparation du strontium et du calcium,
« le double traitement était nécessaire. La forme
« selon laquelle se séparent les sels suggère une ex-
« plication possible. Le nitrate de strontium se sé-
« pare en masses sous forme de plaques, tandis que
« celui de baryum est beaucoup plus granuleux et
« de ce fait moins capable de retenir la matière
« étrangère.

« La série IV contient les résultats de certaines
« expériences entreprises dans le but de séparer le
« baryum et le strontium ensemble, du calcium. Des
« portions déterminées des solutions des trois nitra-
« tes furent mesurées dans des capsules tarées, et
« les poids successifs pris comme il a été décrit. La
« méthode de traitement fut la même que celle dé-
« crite dans le double traitement des sels de baryum
« et de calcium. On appliqua la correction pour la
« solubilité du sel de strontium (0,001 gramme d'oxy-
« de de strontium pour 30 cm³ d'alcool employé), de
« la manière décrite dans l'article sur la séparation
« du strontium et du calcium. »

F.-A. GOÖCH et C.-N. BOYNTON (32) séparent le baryum en présence de calcium au moyen du chlorure d'acétyle dissous dans l'acétone, agissant sur les chlorures alcalino-terreux.

Dans ces conditions, et à basse température, le chlorure de baryum précipite, tandis que le chlorure de calcium demeure en solution.

La méthode, dit l'auteur, est applicable à la séparation du baryum et du calcium, mais les essais effectués avec le strontium n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

..

H.-N. WILSON (33) analyse un mélange de carbonates de calcium et de baryum : il détermine le poids total des deux carbonates et dose l'anhydride carbonique total. Puis il établit la proportion de chacun des carbonates en tenant compte du pourcentage en anhydride carbonique renfermé dans chacun d'eux.

..

E. MULLER et R. WERTHEIM (34) caractérisent le baryum seul et en présence de calcium par voie électrométrique.

Ils préparent tout d'abord du sulfate de plomb par action de l'acide sulfurique sur du nitrate de plomb en solution, lavent et sèchent dans le vide.

Il faut, disent les auteurs, employer du sulfate de plomb fraîchement préparé qui, « environ 18 fois » plus soluble que le sulfate de baryum », réagit selon l'équation :



Après filtration, on titre électrométriquement le plomb dans le filtrat après addition d'une solution de ferrocyanure de potassius (0,1 molécule).

Mme et M. LEMARCHANDS (35) étudient, en vue de séparer le baryum du calcium, la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau pure à 100°, celle de ce même sulfate dans l'acide chlorhydrique, et enfin, la solubilité du sulfate de baryum dans les solutions de chlorure de calcium, le pouvoir dissolvant de ce dernier étant moindre que celui de l'acide chlorhydrique.

.

R. STREBINGER (36) propose une microséparation du baryum et du calcium. Il remarque tout d'abord que le dosage du baryum à l'état de chromate donne des valeurs trop élevées.

L'auteur a obtenu des résultats satisfaisants en opérant comme suit : le chromate de baryum filtré est dissous dans l'acide azotique dilué, le chromate réduit en sel de chrome et le baryum précipité à l'état de sulfate de baryum que l'on pèse. Pour ne pas souiller ce précipité de sel de chrome, on précipite l'hydroxyde de ce métal par l'ammoniaque, et tout de suite après, sans filtrer, le baryum par du sulfate d'ammonium. On dissout l'hydroxyde de chrome par de l'acide nitrique dilué et on a ainsi le sulfate de baryum tout à fait pur.

Dans le filtrat du chromate de baryum initial on précipite le calcium en solution faiblement acétique par l'oxalate d'ammonium, on sèche à 110° et pèse à l'état d'oxalate de calcium (une molécule d'eau), forme donnant d'excellents résultats. Il est nécessaire d'opérer en milieu acétique.

L'auteur donne ensuite, groupés en tableaux, les résultats obtenus avec des solutions types de chlorure de baryum et de chlorure de calcium, ainsi que le mode opératoire et l'appareillage.

Il est intéressant de constater que pour des teneurs quelconques en calcium, fortes ou faibles une seule précipitation suffit et que pour la séparation baryum-calcium, on ne rencontre aucune difficulté.

Séparation du Strontium et du Calcium

R. FRESSENIUS (1), dont nous avons déjà exposé certains travaux, fait au cours d'un long article des recherches critiques sur les méthodes employées dans le but de séparer le strontium et le calcium.

Il examine tout d'abord la séparation qui repose sur les solubilités différentes des nitrates de strontium et de calcium dans l'alcool et dans le mélange éther-alcool.

Il étudie en premier lieu la solubilité du nitrate de strontium dans un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther anhydre, puis celle du nitrate de calcium. Il réalise ensuite différentes séparations.

Il entreprend alors la séparation préconisée par ROSE, reposant sur la différence de solubilité des sulfates dans une solution de sulfate d'ammonium de titre convenable : le sulfate de strontium est insoluble, tandis que le sulfate de calcium est « à peu près complètement soluble ». Les chiffres obtenus, de l'aveu même de FRESSENIUS, ne sont pas tout à fait exacts.

L'auteur s'adresse ensuite à la séparation mise en œuvre par FLEISCHER qui utilise la différence de solubilité des oxalates dans le sulfate de potassium. Les résultats en strontium sont trop élevés ; ils sont trop faibles en calcium.

R. FRESENIUS expérimente alors la méthode de SIDERSKY, qui fait agir simultanément sur les solutions des deux bases, du sulfate et de l'oxalate d'ammonium : il se forme du sulfate de strontium et de l'oxalate de calcium que l'auteur sépare par la suite au moyen de l'acide chlorhydrique.

RUSSMANN a émis l'objection suivante, confirmée d'ailleurs par FRESENIUS, à savoir que l'acide chlorhydrique agissant sur le mélange oxalate de calcium sulfate de strontium dissout non seulement l'oxalate de calcium mais encore un peu de sulfate de strontium : d'où erreur par excès de calcium.

RUSSMANN, puis l'auteur lui-même, obtiennent de meilleurs résultats en employant de l'acide chlorhydrique à 8,42 pour 100, sans que cependant ces résultats soient satisfaisants.

R. FRESENIUS conclut ainsi : « Le résultat de ma
« longue recherche est que pour obtenir une sépa-
« ration efficace de la chaux et de la strontiane,
« il faut employer uniquement la méthode de H.
« ROSE améliorée par Friedrich STROMEYER. Les
« autres méthodes décrites ci-dessus donnent des ré-
« sultats imprécis, ou précis en apparence seule-
« ment. »

* * *

P.-E. BROWNING (37), s'inspirant d'un article de F.-A. GOOCH au sujet de la séparation des alcalins, sépare le strontium du calcium par action de l'alcool amylique sur les nitrates.

En traitant les nitrates de calcium et de strontium par l'alcool amylique, à l'ébullition, l'auteur « obser-
« va la solubilité presque complète du sel de calcium,
« tandis qu'une insolubilité correspondante semblait
« caractériser le sel de strontium ».

L'auteur purifie tout d'abord les sels dont il use. Il étudie en premier lieu l'action de l'alcool amylique sur le nitrate de strontium seul. Il trouve que la solubilité de ce sel est d'environ 0,0010 gramme d'oxyde pour 30 cm³ d'alcool amylique.

BROWNING réalise ensuite des expériences similaires avec le nitrate de calcium : il obtient une solubilisation totale du sel, à l'exception cependant de quelques fractions de milligramme en oxyde.

Il entreprend alors des séparations, mais, dans ses résultats, il introduit toujours les corrections apportées par la solubilité du nitrate de strontium.

* * *

MOSER et MACHIEDO (38) étudient le procédé RAWSON qui s'appuie sur l'insolubilité du nitrate anhydre de strontium dans l'acide nitrique de densité = 1,42 à 1,46.

Des essais avec le nitrate de strontium seul lui ont donné des erreurs allant de 2,87 à 8,71 pour 100.

Le nitrate de calcium seul est complètement soluble, mais, en présence de strontium, un peu de calcium est retenu.

Les auteurs concluent en dénonçant l'imperfection de la méthode et recommandent le procédé STROMAYER modifié par FRESSENIUS.

* * *

J.-I.-D. HINDS (39) base sa méthode sur le fait que le sulfite de strontium est à peine soluble (0,033 gramme par litre), tandis que le sulfite de calcium l'est tout à fait (1,2 gramme par litre). L'auteur remarque que « en présence d'une quantité suffisante » d'acide chlorhydrique, l'ion baryum est précipité « par l'ion sulfite, tandis que l'ion strontium ne l'est » pas ; dans des solutions diluées d'acide acétique,

« les ions baryum et strontium sont précipités, tandis que l'ion calcium ne l'est pas ».

Après détermination des solubilités, l'auteur indique comme suit son procédé :

« 1° Précipiter les éléments du groupe à l'état de carbonates, laver et dissoudre dans la plus petite quantité possible d'acide acétique dilué et chaud.

« 2° Essais préliminaires :

« a) Ajouter à 1 cm³ de la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis 1 cm³ de solution concentrée, fraîchement préparée, de sulfite de sodium. Un précipité est constitué par du sulfite de baryum, et indique la présence de baryum.

« b) Ajouter à 1 cm³ de la solution quelques gouttes d'acide acétique dilué, puis 1 cm³ de solution de sulfite. Un précipité est constitué par du sulfite de baryum ou de strontium. En l'absence de baryum, ce peut être du strontium seul.

« c) S'il n'y a ni baryum ni strontium, ajouter à 1 cm³ de solution 1 cm³ de solution de sulfite. Un précipité est constitué par du sulfite de calcium facilement soluble dans l'acide acétique.

« 3° Précipiter l'ion baryum, s'il est présent, par l'ion bichromate, et priver le filtrat d'ions bichromate par précipitation à l'état de carbonate et dissoudre dans l'acide acétique. L'élimination de l'ion bichromate n'est généralement pas nécessaire, car il ne masque pas beaucoup les réactions.

« 4° A 5 cm³ de la solution 3° (ou de la solution 1°, s'il n'y a pas de baryum), ajouter environ 3 cm³ de solution de sulfite, ou suffisamment pour compléter la précipitation. Un précipité peut être constitué par du sulfite de calcium ou de stron-

« tium. L'absence de précipité ne signifie rien. Dans
« tous les cas, on ajoute environ 1 cm³ d'acide acé-
« tique dilué, ou la quantité juste suffisante pour
« dissoudre totalement, ou presque, le précipité. Evi-
« ter un gros excès. S'il y a beaucoup de stron-
« tium, il ne se dissoudra pas. Porter à ébullition et
« laisser au repos jusqu'à ce que le précipité soit
« formé en majeure partie. Verser le liquide sur un
« filtre en laissant la masse du précipité dans le
« tube à essai. Si le filtrat est trouble, le repasser
« sur le filtre jusqu'à ce qu'il soit parfaitement
« clair. Le filtrat contiendra la majeure partie du
« calcium et très peu de strontium. Le précipité est
« constitué par du sulfite de strontium, mais peut
« contenir du sulfite de calcium. »

..

O.-B. WINTER (40), pour rechercher le calcium et le strontium, précipite les deux cations à l'état d'oxalates, calcine de façon à obtenir des oxydes, qu'il traite ensuite par l'acide nitrique.

Il sépare alors les nitrates par le procédé classique qui consiste à les traiter par l'alcool et l'éther absolu.

Il s'est surtout attaché à la recherche des deux alcalino-terreux lorsque la solution renferme également de l'acide phosphorique et du fer.

..

G.-G. LONGINESCU et Mlle G. CHABORSKI (41) recherchent le calcium en présence de strontium et de baryum.

Pour cela ils chauffent le mélange des carbonates avec du sulfate d'ammonium : le carbonate de calcium passe seul en solution et peut être identifié dans la liqueur filtrée par l'oxalate d'ammonium.

O. ARND et E.-A. HAFNER (42), dans le but de séparer le strontium du calcium, citent tout d'abord les méthodes employées par leurs prédécesseurs : ROSE, STROMEYER, FRESENIUS, SIDERSKÿ, COEHN et KETTEMBEIL, KIRCHOFF et BUNSEN, POLLOK et LÉONARD, KOLTHOFF, HODEL. Puis, ils s'expriment en ces termes :

« Le défaut capital de toutes les méthodes de séparation du calcium et du strontium consiste en ce que nous sommes très insuffisamment renseignés sur le rendement des méthodes employées, sur leur précision, sur l'amplitude de leurs erreurs et leur possibilité d'application. La solution de cette question est le premier point à résoudre pour l'établissement d'une microméthode rationnelle.

« Le présent travail est le développement des recherches entreprises par E. HODEL durant l'été 1925, dans notre institut. »

Les auteurs concluent en ces termes :

« 1° La méthode de E. HODEL, pour la reconnaissance du strontium et son dosage en présence de calcium, par pesée et titrage de l'oxalate total, donne les résultats les plus précis de toutes les méthodes de dosage du strontium.

« 2° Le titrage de l'oxalate de strontium est précis à 3,3 pour 100 ; si la solution contient moins de 0,1 milligramme de strontium par centimètre cube, la méthode ne donne aucun résultat valable.

« 3° On a donné une formule simple d'après laquelle on peut calculer directement les milligrammes de calcium et de strontium quand le poids q (en milligrammes) de l'oxalate total a été déterminé gravimétriquement, et l'acide oxalique p (exprimé en milligrammes) total titré.

« 4° Pour la reconnaissance de strontium en présence de calcium dans un sérum...

« 5° Avec une bonne balance, on peut atteindre une précision de 5 pour 100 pour le titrage de strontium.

« 6° Quand $\frac{q}{p} = 1,45$, le précipité d'oxalate ne

contient que du calcium.

« Quand $\frac{q}{p} = 1,93$, il y a seulement du strontium.

Deuxième Partie

CHAPITRE I

Considérations Générales sur la Précipitation

Du précédent exposé, il ressort que tous les auteurs sont unanimes à reconnaître les réelles difficultés d'une séparation exacte des cations alcalino-terreux lorsque tous trois coexistent dans le mélange à analyser. Ces auteurs se sont ingéniés à réaliser des conditions optima de précipitation, souvent discordantes, qui peuvent convenir à l'insolubilisation d'un seul de ces éléments, mais que la présence des autres entrave plus ou moins. Dans ces cas complexes, on fait alors intervenir des considérations de proportions relatives, imprévisibles pour le chimiste qui doit résoudre une équation tout en ignorant les valeurs relatives des facteurs. Cela revient à considérer la question comme résolue d'avance.

Si l'on examine les faits dans tous leurs détails, si l'on fait intervenir les lois de la physico-chimie, on constate que les auteurs ont effleuré la solution du problème, mais qu'ils ne l'ont pas résolu.

Etant donné les propriétés si voisines du calcium, du strontium et du baryum, étant donné aussi que ces cations forment avec les mêmes anions des sels dont les solubilités ne diffèrent que fort peu, il convient évidemment, dans de telles conditions, de faire intervenir la loi d'action de masse de GULDBERG et WAAGE, les concentrations en ions hydrogène, les conditions de formation et d'évolution des précipités, les solubilités contrariées ou entraînées et les phénomènes d'adsorption.

En règle générale, un précipité prend naissance dans une réaction de double décomposition. La loi du travail maximum de BERTHOLLET permet, dans la plupart des cas, de prévoir, qualitativement tout au moins, le sens de la réaction, en particulier lorsque celle-ci a lieu à température peu élevée et qu'elle est exothermique. Ce principe a été énoncé par ce savant dans son « *Essai de statique chimique* » (1805), et formulé dans les termes suivants : « *Lors-
« qu'on fait réagir un acide, une base ou un sel
« sur un sel en dissolution, il y a réaction totale si,
« par double décomposition, il peut se former un
« sel insoluble.* »

Mais un sel n'est jamais rigoureusement insoluble dans le sens strict du mot. On considère comme insolubles à la température ordinaire les carbonates de baryum et de strontium, le chromate et le sulfate de baryum, comme peu soluble le sulfate de strontium, et cependant l'étude expérimentale de ces sels a démontré que leur solubilité dans l'eau n'était généralement pas à négliger. On a trouvé en effet que 1.000 cm³ d'eau, à la température de 18°, dissolvaient :

$$\text{BaCrO}_4 = 11,5. 10^{-3}$$

$$\text{BaSO}_4 = 2,5. 10^{-3}$$

$$\text{SrSO}_4 = 11,4. 10^{-2}$$

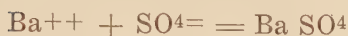
$$\text{BaCO}_3 = 2,4. 10^{-2}$$

$$\text{SrCO}_3 = 1,5. 10^{-2}$$

Les solubilités précédentes sont celles indiquées par KOLRAUSCH.

Dès maintenant, il convient de remarquer que la présence d'autres sels en solution peut faire varier, dans des limites très larges, les solubilités des composés énumérés.

Lorsque, par exemple, on traite un sel de baryum par un sulfate alcalin ou par de l'acide sulfurique, on obtient un précipité de sulfate de baryum et la réaction s'exprime par l'équation suivante :



Quel que soit l'excès d'ion SO^4 employé, le liquide surnageant le précipité représente une solution saturée en sulfate de baryum, à la température à laquelle l'opération a été conduite. Le phénomène est régi par la loi de GULDBERG et WAAGE.

Si nous représentons par C la concentration moléculaire de BaSO^4 , par C' et C'' les concentrations ioniques de Ba^{++} et SO^{4-} , lorsque l'équilibre est atteint, la loi d'action de masse s'exprime par la relation :

$$C' \cdot C'' = K \cdot C = S$$

En effet, pour une température déterminée, K et C sont des constantes. Leur produit $K \cdot C = S$ est également une constante désignée sous le nom de produit de solubilité.

On a donc pour la valeur C et pour un litre :

$$\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{233,4} = 0,01071 \cdot 10^{-3} = 1,071 \cdot 10^{-5}$$

En solution aussi diluée, on peut admettre que le sulfate de baryum est complètement dissocié en ions. Il en résulte donc que les concentrations C' et C'' sont égales chacune à :

$1,071 \cdot 10^{-5}$ molécule gramme par litre,
et que le produit de solubilité sera :

$$S = C' \cdot C'' = 1,25 \cdot 10^{-10}$$

Si maintenant, à un litre de solution saturée en sulfate de baryum nous ajoutons 1 cm³ d'une liqueur d'acide sulfurique à 1 molécule gramme par litre, nous obtiendrons une dilution de cet acide sulfurique à 0,001 molécule gramme par litre, l'acide étant, dans ces conditions, totalement ionisé. Il en résulte que la concentration des ions SO⁴⁼ ajoutés est 10⁻³. La concentration de ces mêmes ions dans la liqueur saturée en sulfate de baryum devient :

$$C'' = 1,071. 10^{-5} + 10^{-3} = 10^{-3}$$

Par suite, l'équilibre de la solution est détruit et la concentration des ions Ba⁺⁺ prend la valeur :

$$C' = \frac{S}{C''} = \frac{1,25. 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,25. 10^{-7}$$

L'addition de 1 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 98 grammes par litre fait passer la solubilité du sulfate de baryum de 1,071. 10⁻⁵ à 1,25. 10⁻⁷, c'est-à-dire sensiblement de 100 à 1. Le poids de sulfate de baryum en dissolution est donc devenu :

$$1,25. 10^{-7}. 233,4 = 0,0000291 \text{ gramme au lieu de } 0,0025 \text{ gramme.}$$

Logiquement, la solubilité du sulfate de baryum devrait décroître régulièrement au fur et à mesure qu'augmente la proportion d'ions SO⁴⁼. Si l'on cherchait à représenter le phénomène par une courbe, en portant en ordonnées la solubilité du sulfate de baryum à une température déterminée, et en abscisses la quantité croissante d'ions SO⁴⁼, cette branche de courbe se rapprocherait de plus en plus de l'axe des abscisses pour y devenir finalement asymptote.

Malheureusement, dans la réalité, les choses ne se passent pas de façon aussi simple, et il faut tenir

compte de la solubilité des précipités dans les électrolytes homoioniques.

Depuis fort longtemps on sait que certains chlorures considérés comme insolubles, tels ceux d'argent et de plomb, se dissolvent dans un excès d'acide chlorhydrique, électrolyte homoionique, pour donner naissance à des acides complexes : acide chlorargentine HAgCl_2 , acide chloroplombique HPbCl_3 . Des faits semblables s'observent en présence d'autres électrolytes homoioniques, chlorures alcalins par exemple.

De même le sulfate de baryum, pour revenir à notre exemple, est loin d'être totalement insoluble dans l'acide sulfurique. Si l'addition de cet acide à la solution d'un sel barytique produit tout d'abord, ainsi que nous l'avons vu, une précipitation du cation sous forme de sulfate insoluble, puis, si un léger excès de ce même réactif diminue, par l'apport d'ions SO_4^{4-} , la solubilité du sulfate de baryum, un fort excès, que l'on serait logiquement tenté d'ajouter en vue d'une insolubilisation totale, provoquerait tout au contraire une solubilisation partielle du précipité.

En effet, au cours de recherches déjà anciennes, GARSIDE (43), STRUVE (44), SELLECK (45) ont trouvé que l'acide sulfurique concentré de densité 1,843 dissolvait à froid environ 14 pour 100 de sulfate de baryum.

A 100° , une telle solution dépose des cristaux aciculaires ; à 170° , ce sont des cristaux prismatiques dont la proportion croît lorsque la température s'élève. BERZELIUS (46) attribuait aux cristaux aciculaires la formule $\text{BaH}_2(\text{SO}_4)_2$. BAXTER (47), plus récemment, signale l'existence des composés : 8 SO_3 , 3 BaO , 7 H_2O et 5 SO_3 , 4 BaO , 6 H_2O . Enfin, KENDALL et DAVIDSON (48) ont isolé : BaSO_4 , 3 H_2SO_4 .

Quoi qu'il en soit, ces faits montrent clairement que le sulfate de baryum se dissout dans l'acide sulfurique en proportions non négligeables. De sorte que le numérateur de l'équation de GULDBERG et WAAGE se trouve diminué. La constante K change de valeur : un nouvel équilibre s'établit, qui diffère essentiellement du premier.

La courbe représentative du phénomène, après être passée par un minimum, prend subitement une allure croissante au fur et à mesure qu'augmente la proportion d'acide.

Dans la précipitation du cation Ba^{++} par l'anion $SO_4^{=}$, il est impossible de ne pas tenir compte de ces observations : si un léger excès d'acide sulfurique est nécessaire et même indispensable, un excès plus grand irait à l'encontre du but poursuivi.

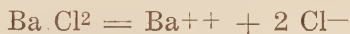
D'autre part, il est possible de diminuer la solubilité d'un sel par addition à sa solution aqueuse d'un non-électrolyte, tel que l'alcool, qui fait rétrograder l'ionisation et, par suite, amène l'insolubilisation du sel en expérience, conformément à l'équation de GULDBERG et WAAGE. C'est ainsi que les solubilités dans l'eau des sulfates de strontium, de calcium et de plomb, des chromates de strontium et de calcium sont considérablement diminuées en présence d'alcool éthylique.

L'emploi d'un non-électrolyte peut, dans de nombreuses circonstances, être d'un grand secours pour séparer d'un mélange différents sels solubles en milieu aqueux. Les nitrates et les chlorures alcalino-terreux présentent un grand degré de solubilité dans l'eau. L'adjonction d'alcool à de telles liqueurs ne produirait aucun effet appréciable. Mais si ces sels sont amenés à l'état solide et anhydre par évaporation et séjour à l'étuve à température judicieusement

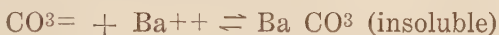
choisie, on constate alors que le nitrate de calcium ainsi que les chlorures de strontium et de calcium se dissolvent dans l'alcool éthylique anhydre, tandis que les sels correspondants de baryum demeurent insolubles. On dit d'une façon très générale que les sels déliquescents sont solubles dans l'alcool : les observations qui précèdent en sont une application.

Il peut arriver que l'addition d'un électrolyte homoionique solubilise le sel que l'on se propose de précipiter, et cela pour des raisons tout à fait différentes de celles que nous venons d'exposer.

On sait que, dans la méthode générale d'analyse, les alcalino-terreux sont précipités par le carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium. Ici, l'ion précipitant est $\text{CO}_3^{=}$. On a en effet :



et enfin :



La dissociation du carbonate d'ammonium en ses ions est très faible. Cependant, cette légère concentration en ions $\text{CO}_3^{=}$ suffit à provoquer la précipitation des carbonates alcalino-terreux. L'emploi simultané de chlorure d'ammonium a pour but d'empêcher l'insolubilisation partielle du magnésium sous la forme de carbonate de magnésium. La présence de ce sel ammoniacal réduit encore la dissociation du carbonate d'ammonium de façon telle que la liqueur renferme suffisamment encore d'ions $\text{CO}_3^{=}$ pour précipiter les cations Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , mais insuffisamment pour précipiter le cation Mg^{++} . On a en effet, puisque le chlorure d'ammonium est largement dissocié, parce que sel d'un acide fort et d'une base faible :



Si l'on désigne par C, C₁, C₂ les concentrations moléculaires et ioniques en (NH₄)² CO³, CO³=, NH₄⁺, et par K la constante d'équilibre, l'équation :



s'exprime par :

$$\frac{\text{C}_1 \cdot \text{C}_2^2}{\text{C}} = \text{K}$$

Au numérateur, la présence du chlorure d'ammonium a pour résultat l'augmentation de C₂. Pour que l'équilibre se maintienne, il faut que C₁ diminue, mais il importe que la concentration C₁ reste dans des limites très étroites si l'on veut réaliser la précipitation des alcalino-terreux. Si l'addition de chlorure d'ammonium est faite en quantité immo-dérée, alors on assiste à ce fait, au premier abord paradoxal, que les carbonates alcalino-terreux se redissolvent dans le milieu ainsi réalisé. Ces faits ont été mis en lumière de façon très nette par CANTONI et GOGUELIA, déjà cités.

Un précipité, avant d'atteindre sa forme définitive, passe par une série d'états intermédiaires. Dans les cas les plus favorables, tel celui du chlorure d'argent, on peut mettre très aisément en évidence ces différents stades de transformations qui se distinguent les uns des autres par l'aspect gélatineux, puis caséux, floconneux, pulvérulent et finalement cristallin.

D'une façon très générale, on peut admettre qu'un précipité, avant d'atteindre sa forme définitive, c'est-à-dire cristalline, passe par trois états intermédiaires plus ou moins décelables :

- 1° Etat gélatineux ;
- 2° Etat caséux ;

3° Etat pulvérulent.

D'un état à l'autre, les propriétés physiques et chimiques sont variables. Ainsi, à la température de 0°, le carbonate de calcium se présente sous la forme d'un précipité gélatineux hydraté demeurant longtemps en suspension dans la liqueur où il a pris naissance ; sa densité est alors de 1,783. Ce précipité, abandonné à lui-même, se transforme lentement à froid, plus rapidement à chaud (au voisinage de 30°), en un précipité cristallin. On reconnaît facilement alors l'existence de cristaux rhomboédriques (hémihédrie du système hexagonal), cristaux dont la densité atteint 2,70 : ce sont des cristaux de calcite.

Si l'on a élevé la température jusqu'à 100°, ces cristaux rhomboédriques se transforment en cristaux orthorhombiques d'aragonite, se déposant rapidement, lourds, de densité 2,95.

On voit ainsi, dans cet exemple, la densité croître de façon très nette, lorsqu'on passe de l'état amorphe à l'état cristallin. Ces faits ne sont pas, du reste, particuliers à l'exemple cité, mais se retrouvent pour tous les autres précipités, comme le montre le tableau suivant :

DENSITES

	AMORPHE	CRISTALLISÉ
Hydrate de calcium....	2,078	2,343
Fluorure de calcium...	3,150	3,483
Sulfate de strontium...	3,700	3,950
Carbonate de baryum...	4,220	4,500

La durée de ces différents états intermédiaires est essentiellement variable, le plus souvent très cour-

te, parfois cependant très longue, le passage d'un état à un autre nécessitant alors des semaines, des mois, des années, voire même des siècles.

Les précipités cristallins présentent une solubilité très faible qui, dans certains cas, n'est pas négligeable. Cependant, l'observation expérimentale a toujours montré que la solubilité des précipités gélatineux est plus grande que celle des caséeux, que celle-ci est elle-même plus grande que celle des pulvérulents qui dépasse encore celle des cristalloïdes. Ces faits s'expliquent sans difficulté. En effet, la solution saturée d'un précipité gélatineux est sursaturée par rapport au caséeux, et ainsi de suite. Cela permet de comprendre la succession de ces diverses transformations.

Il en résulte donc que, de tous ces états, le plus stable est évidemment le cristallin, le plus instable étant le gélatineux.

Ces faits sont en conformité avec une loi très générale de la chimie, à savoir que, de toutes les formes possibles d'un composé, c'est toujours la plus instable qui se produit la première. C'est ainsi que l'addition d'iodure de potassium à une liqueur de chlorure mercurique produit tout d'abord un précipité jaune qui, rapidement, devient rouge, forme stable de l'iodure mercurique ; le précipité jaune n'étant nullement, comme certains pourraient, à tort, le croire, un « sous-iodure de mercure ».

A titre d'exemple, nous donnons ci-après la solubilité de quelques sels alcalino-terreux amorphes et cristallisés. Les résultats sont donnés en grammes, pour 1.000 cm³ de solution, à la température du laboratoire.

	AMORPHE	CRISTALLISÉ
Chaux hydratée	1,31	1,13 (SÉLIVANOW)
Sulfate de baryum	0,01	0,0025 (FRÉSENIUS)
Phosphate tricalcique . . .	0,101	0,035 (WARINGTON)
Carbonate de calcium . . .	0,01445	0,01433 (KENDALL)

Ces différents états sont accompagnés de phénomènes thermiques. Lorsqu'on ajoute à une solution de phosphate trisodique une solution de chlorure de baryum, on obtient tout d'abord un précipité de phosphate tribarytique gélatineux, en même temps qu'on observe au calorimètre une absorption de chaleur. Puis se produit la cristallisation, et cette fois on observe un dégagement de chaleur. Si l'on opère dans des conditions bien déterminées, la formation d'une molécule gramme de phosphate tribarytique répond, à l'état gélatineux, à 34,3 calories, et, à l'état cristallisé, à 50,4 calories. Or, quel que soit le cation alcalino-terreux qui participe à la réaction, on trouve, pour l'état gélatineux, des nombres de calories très voisins du précédent, à savoir :

- 34,3 pour le baryum ;
- 32,7 pour le strontium ;
- 32 pour le calcium.

Chose remarquable, la chaleur de formation du phosphate trisodique en solution aqueuse est précisément de 33,6 calories. On doit donc en conclure que le système en voie de transformation a, tout au moins au début, une tendance à conserver le type moléculaire primitif.

Dans ces phénomènes de précipitation et de solubilité, il est non moins important de tenir compte

de la grosseur des grains du sel insoluble, ainsi que nous allons le montrer.

Avec une certaine approximation, nous pouvons admettre que ces grains sont sphériques ; nous pouvons admettre également qu'au bout d'un certain temps le précipité est constitué par des grains de même grosseur. Soit donc r le rayon de courbure de l'un d'entre eux, $\underline{v}$ et $\underline{s}$, le volume et la surface de ce grain. On a :

$$\underline{v} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\underline{s} = 4 \pi r^2$$

Désignons par $\underline{V}$ le volume occupé par la molécule, ou encore volume moléculaire, le nombre des grains contenus dans ce volume $\underline{V}$ sera :

$$\frac{\underline{V}}{\frac{4}{3} \pi r^3}$$

et la surface totale $\underline{S}$ s'exprimera par :

$$\underline{S} = \frac{\underline{V}}{\frac{4}{3} \pi r^3} 4 \pi r^2$$

$$\underline{S} = \frac{3 \underline{V} \cdot 4 \pi r^2}{4 \pi r^3}$$

$$\underline{S} = \frac{3 \underline{V}}{r}$$

Soit $\underline{M}$ la masse de la molécule, $\underline{d}$ sa densité à l'état solide, on a évidemment :

$$V = \frac{M}{d}$$

d'où

$$S = \frac{3 M}{d r}$$

Ceci posé, considérons les grains et voyons ce qui va se passer lorsqu'ils s'accroissent : le rayon primitif r_1 devient r_2 , plus grand que r_1 . Désignons par C_1 la concentration de la solution saturée correspondant aux grains de rayon r_1 , par C_2 celle de la solution contenant les grains de rayon r_2 .

D'après ce qui précède, dans le premier cas la surface est :

$$\frac{3 M}{d r_1}$$

et dans le deuxième :

$$\frac{3 M}{d r_2}$$

Il en résulte que lorsqu'on passe de la concentration C_1 à la concentration C_2 , la variation de surface est :

$$\frac{3 M}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Nous pouvons calculer le travail accompli dans cette transformation. Désignons en effet par w l'énergie par unité d'aire de la surface de séparation du solide d'avec le liquide. Ce travail s'exprime par :

$$w. \frac{3 M}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Mais, d'après les principes de la thermodynamique, ce travail isotherme prend la forme :

$$R. T. \text{ Log. } \frac{C_2}{C_1}$$

relation dans laquelle T représente la température absolue. R a la valeur $8,315 \cdot 10^7$ ergs/1°.

Des deux équations précédentes, on tire :

$$w. \frac{3 M}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = R. T. \text{ Log. } \frac{C_2}{C_1}$$

Supposons que le rayon r_1 devienne infiniment grand ; il en résulte que la sphère est un plan ;

$\frac{1}{r_1}$ devient nul, la solubilité C_1 devient égale à $C \propto \frac{1}{r_1}$

et représente alors la solubilité normale. On a donc :

$$\begin{aligned} \text{Log. } \frac{C_2}{C_\infty} &= - \frac{3 M w}{d r_2 \cdot R. T.} \\ &= - \frac{3 M w}{d R} \cdot \frac{1}{T. r_2} \end{aligned}$$

Un exemple étudié par JONES et PARTINGTON (49) illustre cette relation. Si l'on considère en effet le gypse, on a pour Ca SO_4 : $M = 136$, $d = 2,33$, $w = 1050$ ergs/cm² à 25°. Il en résulte que :

$$\text{Log. } C_2 = \text{Log. } C_\infty - 0,4343 \cdot \frac{3 \cdot 136 \cdot 1050 \cdot 1}{2,33 \cdot 8,315 \cdot 10^7 \cdot r^2 T}$$

JONES et PARTINGTON ont calculé au moyen de cette formule les concentrations exprimées en molécules

gramme par litre des solutions saturées de gypse pour des grains sphériques de rayon : 0,5 p, 2 p, 3 p, 4 p, 5 p, 10 p, 50 p. Pour cette dernière valeur, les solubilités calculées coïncident avec les solubilités normales, lesquelles avaient été précédemment calculées par HULETT et ALLEN (50). Les résultats sont exprimés par le tableau suivant :

T - 273°	$r_2 = 50 \text{ p}$	$r_1 = \infty$
	SOLUBILITÉ	SOLUBILITÉ
0°	12,93	12,93
10°	14,15	14,14
20°	14,97	14,95
30°	15,38	15,37
40°	15,42	15,41 (maximum)
50°	15,07	15,06
60°	14,51	14,50
70°	13,88	13,87
80°	13,23	13,22
90°	12,52	12,51

De l'exposé précédent, il ressort clairement qu'un précipité est d'autant plus soluble qu'il est formé de particules plus ténues ; il ressort également que, pour atteindre la solubilité minima, il est indispensable d'amener le précipité à l'état cristallisé.

Certains sels présentent deux formes cristallines, de solubilités souvent fort différentes ; on s'efforcera donc, chaque fois que la chose sera possible, d'obtenir la variété la plus insoluble.

Pour aboutir à ce stade définitif, pour réaliser l'édifice géométrique du cristal, il faut que les grains soient d'égale grosseur, et cela pour des raisons de symétrie et de stabilité. Et, de fait, nous assistons parfois à cette évolution lente de la matière,

tandis que dans d'autres cas la transformation est si rapide que nous ne pouvons la percevoir. Ainsi, lorsque sans précaution aucune, on verse une solution froide de chromate de potassium dans une solution également froide de chlorure de baryum, nous voyons apparaître un louche jaunâtre plus ou moins abondant, demeurant longtemps en suspension dans le liquide, se rassemblant lentement au fond du récipient. Le précipité s'y agglomère déjà nettement alors que le louche est encore considérable. Ce n'est qu'au bout de plusieurs heures que les eaux-mères s'éclaircissent.

On estime alors que le précipité peut être recueilli sur un filtre. Si l'on tente une pareille opération, on s'expose à la plus grande des désillusions : le liquide passe trouble. On recommence la filtration : le filtrat est encore et toujours trouble. Ce n'est qu'après avoir versé le liquide sur le filtre un grand nombre de fois qu'on obtient une liqueur limpide. On dit que le filtre est colmaté. Mais, au bout d'un instant, on s'aperçoit que le filtrat se trouble à nouveau. C'est qu'en effet les particules de chromate de baryum, ainsi préparé à froid, sont excessivement petites, si petites que nul feutrage ne saurait les retenir, c'est encore que le chromate de baryum, dans ces conditions, n'est qu'au début de son stade d'évolution, et que, n'ayant pas atteint sa forme définitive, il présente sa plus grande solubilité. La transformation se continue dans le filtrat paraissant limpide, alors que le filtre s'est colmaté : c'est pour cette raison qu'apparaît un louche, puis un précipité, qui déconcerte l'opérateur.

Si, par contre, cette même précipitation est effectuée à chaud, à la température d'ébullition de l'eau par exemple, et si l'on verse lentement la solution chaude de chromate de potassium dans celle de chlo-

rure de baryum, chaude également, on constate que le chromate de baryum se sépare rapidement et que le liquide s'éclaircit presque instantanément. La filtration réussit du premier coup : le filtrat est limpide et reste tel. Ici, nous avons obtenu de grosses particules dont les dimensions dépassent les pores du filtre, et ces grosses particules, plus lourdes, tombent rapidement au fond du récipient : le chromate de baryum, en quelques minutes, a accompli son évolution complète pour atteindre la forme la plus insoluble.

Ces faits s'expliquent sans difficulté. Désignons en effet par r le rayon de l'un des grains d'un précipité quelconque, par D sa densité, et par D' celle du liquide ambiant. Ce grain subit du fait de la pesanteur une attraction qui a pour résultat de lui faire atteindre le fond du ballon dans un temps plus ou moins court. D'après les lois de la gravitation, cette force a pour valeur :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 D \cdot g$$

g étant l'accélération de la pesanteur.

Mais, d'après le principe d'ARCHIMÈDE, le liquide exerce sur cette paritcule en mouvement une poussée dirigée de bas en haut, donc opposée à la force précédente. Cette poussée est égale à :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 D' \cdot g$$

La résultante des deux forces, c'est-à-dire le poids apparent du grain, est par suite :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g$$

Or, ce n'est pas tout. Un liquide possède toujours une certaine viscosité, qui se manifeste par une nouvelle force agissant sur le grain de bas en haut et qui, en somme, représente les frottements du solide sur le liquide. Avec une approximation assez exacte, on peut appliquer, dans le cas qui nous intéresse, la formule de STOKES. Soit donc e le coefficient de viscosité du liquide, la résistance sera représentée par

$$6 \pi e r v$$

v étant la vitesse de chute du grain.

La résultante de ces deux nouvelles forces est :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g - 6 \pi e r v$$

L'équation du mouvement s'écrira alors :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g - 6 \pi e r v = \frac{4}{3} \pi r^3 D \frac{\partial v}{\partial t}$$

Lorsque le grain a effectué un certain parcours, très court, le mouvement prend une allure unifor-

me. Il en résulte que $\frac{\partial v}{\partial t}$ devient nul et que la vi-

$$\frac{\partial v}{\partial t}$$

tesse v prend sa valeur définitive donnée par l'équation :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - D') g - 6 \pi e r v = 0$$

d'où nous tirons :

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{e} r^2 (D - D')$$

Dans cette relation, $\frac{g}{e}$ et $(D - D')$ sont des cons-

tantes. Il en résulte que la vitesse de chute du grain est proportionnelle au carré de son rayon.

Appliquons cette formule à la formation du sulfate de strontium. A une solution d'un chlorure de ce cation, nous ajoutons un sulfate alcalin, ou tout simplement de l'acide sulfurique. Il se sépare du sulfate de strontium. La densité de ce sel a pour valeur 3,7. D'autre part, à la température ordinaire des laboratoires, le coefficient de viscosité de l'eau, exprimé en unités C.G.S., est de 0,0117. La formule précédente devient donc :

$$\begin{aligned} v &= \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{e} \cdot r^2 (D - D') \\ &= 186 \cdot r^2 (D - D') \\ &= 502 \cdot r^2 \end{aligned}$$

On peut donc poser, sans erreur considérable :

$$v = 500 \cdot r^2$$

Il en résulte que nous pouvons très facilement calculer le temps que mettront des grains de sulfate de strontium de grosseurs différentes pour parcourir un même espace, et le calcul nous montre que :

un grain de rayon de 0,1 mm. parcourt 1 cm. en 20 secondes ;

un grain de rayon 0,01 mm. parcourt 1 cm. en 33 minutes ;

un grain de rayon 0,001 mm. parcourt 1 cm. en 55 heures ;

un grain de rayon de 0,1 μ parcourt 1 cm. en 230 jours.

Ainsi s'explique théoriquement l'existence de ces louches obtenus lors des précipitations, de ces filtrations impossibles qui désespèrent le chimiste.

De ces faits, on conclut logiquement que pour réaliser une bonne précipitation, il est de toute nécessité de transformer les petites particules en grosses, et cela pour deux raisons :

1° le précipité se rassemble plus rapidement et filtre mieux ;

2° les gros grains sont moins solubles que les petits.

Cette formation des gros grains cristallins aux dépens des poussières cristallines dans un précipité baignant dans ses eaux-mères, est une propriété fort générale. A la surface de séparation des solides et des liquides se manifeste une certaine force qui constitue une tension superficielle. Cette tension, en s'exerçant, a pour résultat de diminuer le plus possible la somme des surfaces existantes. Or, pour une même masse de précipité, ce sont évidemment les grains les plus petits qui présentent la plus grande surface totale ; le grossissement du cristal en résulte. Les gros grains étant moins solubles que les petits, le liquide est constamment saturé par rapport à ces derniers ; il y a donc dissolution continuelle de ceux-là, tandis que s'accroissent les grains.

Il est possible de réaliser cette transformation de diverses façons. La solubilité croît généralement avec la température, et de plus, une élévation de température augmente la vitesse de diffusion des particules dissoutes vers les cristaux. La transformation étant favorisée par la chaleur, la précipitation devra être effectuée à chaud.

D'autre part, la vitesse de la transformation croît avec la solubilité du précipité ; il est donc illusoire,

— et ceci semble en contradiction avec ce que nous avons exposé précédemment, — pour isoler un élément, de rechercher sa combinaison théoriquement la plus insoluble.

Enfin, l'agitation énergique du liquide au moment de la précipitation en renouvelant les surfaces de contact, en multipliant les chocs des molécules entre elles, est un facteur fort important de cette transformation.

On ne doit pas seulement favoriser la formation de gros grains parce qu'ils sont plus faciles à filtrer, mais aussi parce qu'ils sont plus purs et d'un lavage plus aisé. C'est qu'en effet, au cours de ces précipitations, certains composés insolubles fixent énergiquement des impuretés solubles, ou encore des sels solubles entrant dans la réaction : on dit alors qu'il y a adsorption par le précipité. La quantité d'impuretés ainsi adsorbées est d'autant plus grande que plus grande est la surface du précipité ; or, ce sont précisément les précipités à grosses particules qui présentent la surface minima. Il ne faudrait cependant pas tomber dans l'excès contraire, et s'efforcer d'obtenir de volumineux cristaux : ces gros édifices retiendraient dans leurs mailles des masses plus ou moins considérables d'eaux-mères qu'il serait par la suite impossible d'éliminer, même par des lavages répétés.

Les précipités peuvent donc retenir, fixées sur eux, des impuretés. Tous les chimistes savent, pour l'avoir expérimenté, que le sulfate de baryum précipité entraîne avec lui de notables quantités de sels dissous dont il est fort difficile, sinon impossible, de le débarrasser. L'adsorption se produit surtout avec des corps amorphes, poreux, colloïdaux, gélatineux. Elle est proportionnelle à la surface offerte par le précipité.

Il y a donc ici encore intérêt à réaliser le plus rapidement possible la formation de grains cristallins, cohérents et gros, et d'éviter les stades intermédiaires, gélatineux, caséeux, etc...

Ce phénomène singulier de l'adsorption a excité depuis fort longtemps la curiosité des plus savants chimistes. En réalité, une explication fort simple permet de le comprendre.

A la surface de séparation du précipité et de l'eau-mère, il se produit une variation dans la concentration des ions H^+ et OH^- de l'eau. Ces ions se distribuent à la zone de séparation du solide et du liquide en deux couches parallèles : les ions OH^- se fixent sur le premier ; les ions H^+ se rangent en face du côté de l'eau. Ainsi naît, autour du précipité, une différence de potentiel dite « au contact », et son effet sera d'autant plus considérable que la surface sera plus grande : ainsi naît cette force d'adsorption.

Il en résulte une discontinuité au contact du solide et du liquide, d'où des forces particulières de tension superficielle, des variations de concentration, peut-être même l'existence de valences partielles devenues libres à la surface du solide. Ces forces sont en relation avec les charges électrostatiques ou électromagnétiques locales.

Ces phénomènes d'adsorption ont été étudiés par CHAPPUIS (51), VAN BEMMELEN (52), SCHMIDT (53), GEORGEWIGS et LEWY (54), WALKER et APPELYARD (55), LAGERGREN (56) et enfin par FREUNDLICH (57).

Ce dernier auteur a démontré que, dans l'adsorption comme dans la répartition d'une substance entre deux solvants, on se trouve en présence d'un équilibre qui, le plus souvent, s'établit rapidement et exacte-

ment. D'après FREUNDLICH, le phénomène est régi par la relation purement empirique :

$$\frac{y}{m} = B \cdot C \frac{1}{p}$$

formule dans laquelle :

y, est la quantité de substance adsorbée,

m, la quantité de l'adsorbant,

C, la proportion non adsorbée, demeurant dans la solution,

B et p, sont des constantes.

L'expérience a démontré en effet que l'adsorption est spécifique, fonction du poids moléculaire, qu'elle croît avec le temps et atteint une valeur limite. De fait, les sels alcalins sont moins adsorbés que les sels des métaux lourds ; les cristalloïdes le sont moins que les colloïdes, et cela, à cause du poids moléculaire élevé de ces derniers.

GIBBS (58), par voie purement thermodynamique, a montré que la concentration du corps dissous dans la couche superficielle n'était pas la même que dans la masse du liquide, et qu'il existait entre ces deux concentrations une différence u appelée adsorption :

$$u = - c \frac{\frac{\partial \sigma}{\partial c}}{\frac{\partial \pi}{\partial c}}$$

π = la pression osmotique du corps dissous,

c = sa concentration,

σ = sa tension superficielle.

Si l'on suppose la solution diluée, cette relation devient :

$$u = \frac{c}{i \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial c}$$

i = le coefficient d'ionisation du corps dissous,

R = la constante des gaz parfaits,

T = la température absolue.

LEWIS (59), DONNAN (60), Miss BENSON (61), ZAWIDSKI (62) ont vérifié expérimentalement l'exactitude de la formule de GIBBS.

La mesure des tensions superficielles des solutions conduit à représenter ces tensions, en fonction de la concentration, par la formule, :

$$\phi = \phi_0 - a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

qui, combinée à la formule de GIBBS, donne la relation :

$$u = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

identique par conséquent à celle établie empiriquement par FREUNDLICH.

Ces faits ont été confirmés par REYCHLER (63) et R. DUBRISAY (64), par LANGMUIR (65) et HARKINS (66).

Les travaux de PEPPER et MULLER, ceux de J.-J. TRILLAT (67) sur les spectogrammes de rayons X s'accordent avec l'hypothèse d'une répartition uniforme et d'une orientation régulière des molécules dans le cas des couches minces, ce qui confirme les théories proposées.

L'importance de ces phénomènes d'adsorption et les moyens d'y obvier ont été étudiés sur différents

mélanges par GELOSO (68), TOPORESCU (69), CHARRIOU (70) et CAÑALS (71). De ces travaux, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° A la zone de séparation du solide et du liquide et à cause du potentiel « au contact », la concentration de la solution saline subit localement une augmentation notable qui, parfois, est telle que le sel étranger précipite avec celui que l'on se propose d'isoler. Pour entraver cette élévation de la concentration, il faut évidemment soumettre le liquide à une vive agitation qui a pour but de l'homogénéiser et d'éviter ainsi des sursaturations locales.

VOLMAR et STAHL (72) ont étudié l'action de l'agitation lente pratiquée à la main, ainsi que celle obtenue mécaniquement au moyen d'un moteur tournant à la vitesse de 250 tours à la minute. Leurs expériences ont porté, d'une part, sur la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en présence d'acide nitrique, et d'autre part sur la précipitation du chlorure de strontium par l'acide sulfurique en présence de chlorure de magnésium. Les résultats auxquels ont abouti ces auteurs sont résumés dans les deux tableaux suivants :

TABLEAU I

H ² SO ⁴ N/10 en cm ³	HNO ³ N/10 en cm ³	Ba SO ⁴ trouvé	
		Agitation à la main	Agitation mécanique
10	0	0,1161	0,1157
10	10	0,1180	0,1159
10	20	0,1192	0,1159

TABLEAU II

SrCl ² cristallisé à 2 % en cm ³	MgCl ² cristallisé à 2 % en cm ³	Sr SO ⁴ trouvé	
		Agitation à la main	Agitation mécanique
10	0	0,1358	0,1359
10	10	0,1364	0,1358
10	30	0,1373	0,1359
10	60	0,1385	0,1360

C'est ainsi que s'expliquent des faits signalés depuis fort longtemps par de nombreux chimistes lorsqu'ils essayaient de séparer les trois cations alcalino-terreux, à savoir que le chromate de baryum entraîne toujours du chromate de strontium, et que le sulfate de baryum est toujours souillé de sulfates de strontium et de calcium.

2° On diminuera également l'adsorption en versant le réactif bouillant dans la liqueur portée elle-même à l'ébullition. Dès 1891, MOISSAN (73) signalait que le précipité de fluorure de calcium, obtenu en traitant une solution de chlorure de calcium par une solution de fluorure de potassium, était cristallisé si l'opération avait lieu à chaud, et demeurerait au contraire gélatineux si elle était conduite à froid.

3° Le réactif précipitant devra être ajouté goutte à goutte ; la vitesse de la réaction se trouve ainsi considérablement diminuée et le passage de l'état amorphe à l'état cristallin se produit rapidement et sans entrave. Plus la précipitation sera lente et plus facilement les particules pourront atteindre leur développement complet.

4° Pour favoriser encore le développement des grains et diminuer de ce fait l'adsorption, le précipité et la liqueur qui le baigne seront maintenus

pendant un temps assez long à une température élevée : ainsi se formeront de gros grains.

La surface totale diminue en raison inverse de l'accroissement du grain. Soit en effet r le rayon de l'un de ces grains, son volume est :

$$\frac{4}{3} \pi r^3$$

et sa surface :

$$4 \pi r^2$$

Supposons que deux grains semblables se réunissent. Soit R le rayon du nouveau grain, on a évidemment :

$$2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

d'où :

$$R = r \sqrt[3]{2}$$

La surface du nouveau grain est :

$$\begin{aligned} 4 \pi R^2 &= 4 \pi r^2 (\sqrt[3]{2})^2 \\ &= 4 \pi r^2 \cdot 1,587 \end{aligned}$$

On voit que la surface primitive est plus grande que la nouvelle, puisque $2 > 1,587$.

5° Enfin, pour diminuer la concentration de la solution saline et par suite l'adsorption, il convient d'effectuer la précipitation avec des liqueurs toujours suffisamment diluées. Par ce moyen, on évitera d'atteindre la saturation et par suite l'insolubilisation de l'impureté.

Dans l'exposé de bien des méthodes analytiques, on remarque qu'il est question de précipités solubles dans les acides minéraux, insolubles dans les acides organiques, sans que les auteurs aient cherché à donner la moindre explication de ces faits, qui, cependant, excitent la curiosité.

Au premier abord, les acides pourraient tous être considérés comme égaux en action, puisque, en solution, ils libèrent tous des ions H^+ . Cependant, de tout temps, on a parlé d'acides forts et d'acides faibles, et même, a priori, nul ne saurait attribuer à l'acide acétique une force égale à celle de l'acide chlorhydrique.

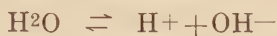
L'étude de l'ionisation est venue confirmer ces données empiriques : depuis que l'on peut mesurer la concentration en ions hydrogène d'un milieu, on s'est aperçu en effet que l'acide chlorhydrique libérait plus d'ions que l'acide acétique. La force d'un acide est donc fonction des ions H^+ qu'il libère dans un volume d'eau déterminé.

On pourrait donc être amené à penser que si un précipité est soluble dans un acide, ce fait est uniquement dû aux ions H^+ libérés par cet acide. Mais alors on ne s'explique pas pourquoi certains précipités sont incomplètement solubles dans un acide déterminé ; ainsi, le chromate de baryum est dit plus ou moins soluble dans l'acide acétique, de même l'oxalate de strontium. Ces constatations vont évidemment à l'encontre de la logique : d'autres facteurs que la force de l'acide doivent sans doute être mis en cause.

Si l'on regarde les choses de plus près, on arrive à faire intervenir une notion nouvelle, qui, dans l'analyse chimique, joue un rôle important, quelque peu laissé dans l'ombre jusqu'à ce jour. C'est la notion de réaction d'un milieu. Ces idées nouvelles ont été mises en évidence par de nombreux savants, mais n'ont guère été appliquées qu'en Biologie.

Les phénomènes de dissociation ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches, et à mesure que les méthodes se perfectionnaient, on a constaté que

des composés, tel que l'eau elle-même, subissaient une dissociation conformément à l'équation :



d'où, en raison de la loi d'action de masse :

$$\frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = K$$

Etant donné que la concentration en H_2O peut être considérée comme constante, on peut écrire :

$$(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-) = K' = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ est la constante de dissociation de l'eau.

La concentration en ions H^+ et en ions OH^- est évidemment très faible. KOLRAUSCH et HEYDVEILLER (74), NERNST (75), S. ARREHENIUS (76), LORENZ-BOHI (77), KANOLT (78), NOYES, KATO et SOSMAN (79), LUNDEN (80), WIJS (81), LOWENHERZ (82), FALES et NELSON (83), BEAUR et OAKES (84), LEWIS, BRIGHTON et SEBASTIAN (85) ont déterminé la dissociation de l'eau à différentes températures et sont arrivés aux résultats consignés dans le tableau suivant :

Températures	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$
0°	$0,12 \cdot 10^{-14}$	14,93
18°	$0,59 \cdot 10^{-14}$	14,23
25°	$1,04 \cdot 10^{-14}$	13,98
50°	$5,66 \cdot 10^{-14}$	13,25
100°	$58,2 \cdot 10^{-14}$	12,24

De l'équation de dissociation de l'eau, puisque la concentration en ions H^+ est toujours égale à celle en ions OH^- , on peut tirer :

$$(\text{H}^+)^2 = (\text{OH}^-)^2 = 10^{-14}$$

$$\text{d'où : } (\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7}$$

Dans un million de litres d'eau, il y a donc 1 gramme d'ions H^+ et 17 grammes d'ions OH^- . En solu-

tion acide, la quantité d'ions H^+ est plus grande que celle des ions OH^- ; en solution alcaline, c'est évidemment l'inverse, mais le produit de ces deux quantités reste toujours constant.

Si $(H^+) > 10^{-7}$: réaction acide ;

si $(OH^-) > 10^{-7}$: réaction alcaline ;

si $(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$: réaction neutre.

De l'équation : $(H^+) \cdot (OH^-) = K_{H_2O}$
on peut tirer la valeur de (H^+) en fonction de (OH^-)
et inversement.

FRIEDENTHAL (86) a proposé d'exprimer toujours la réaction d'un liquide en ions H^+ . SORENSEN (87), adoptant cette opinion, a trouvé plus simple d'exprimer la concentration en ions H^+ sous la forme logarithmique : le symbole pH désignera cette concentration.

On a : $pH = -\log (H^+)$

$$= \log \frac{1}{(H^+)} = \text{colg } (H^+)$$

d'où : $(H^+) = 10^{-pH}$

On a donc : $pH + pOH = pH_2O$
d'où, à la température ordinaire :

$$pH + pOH = 14$$

Si $pH = pOH = 7$: neutralité ;

si $pH < 7 < pOH$: acidité ;

si $pH > 7 > pOH$: alcalinité.

Ceci posé, considérons la dissociation d'un acide $H A$. On a :



ou :

$$\frac{(H^+) \cdot (A^-)}{(H A)} = K_{HA}$$

ou encore :

$$\frac{(H^+)^2}{(H A)} = \frac{(A^-)^2}{(H A)} = K_{HA}$$

d'où :

$$(H^+) = \sqrt{K_{HA} \cdot (H A)}$$

Désignons par α la dissociation d'un acide faible, par c sa concentration : $\alpha \cdot c$ est souvent très petit par rapport à la concentration globale de l'acide. Par une approximation très approchée, on peut donc écrire :

$$(H^+) = \sqrt{K_{HA} \cdot c}$$

ou :

$$pH = \frac{1}{2} pHA + \frac{1}{2} \text{colg } c$$

La loi de dilution de OSTWALD nous donne :

$$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V} = K_{HA}$$

V représentant ici la dilution.

Au moyen de ces formules, on a pu calculer la concentration des ions H^+ de l'acide acétique à différentes dilutions. Ici, K_{HA} à 18° a pour valeur $1,8 \cdot 10^{-5}$. L'expérience confirme les résultats obtenus par le calcul. On peut en déduire que la formule indiquée n'est valable que pour K_{HA} petit, et une dilution pas trop grande.

Lorsque le degré de dissociation n'est plus négligeable, l'équation s'écrit :

$$(H^+) = \sqrt{K_{AH} \cdot (c - H)}$$

ou :

$$(H^+) = \frac{K_{AH}}{2} + \sqrt{\frac{(K_{AH})^2}{4} + c \cdot K_H}$$

J.-E. VERCHAFFELT (88) et CHOORL (89), en tenant compte de la loi de dilution d'OSTWALD, ont pu calculer les conditions d'application de cette formule. CHOORL a donné un graphique d'après lequel on peut déduire le degré de dissociation d'un acide quelconque lorsqu'on connaît la valeur de $K_{HA} \cdot V$.

Considérons maintenant un sel A B. En présence d'eau, il subit une hydrolyse. On peut donc écrire :



Lorsqu'on a affaire à des sels d'acides forts et de bases fortes, on peut évidemment négliger l'hydrolyse, car HOB et HA, en solution très diluée, sont totalement dissociés. Les deux dernières équations progressent de droite à gauche. La solution est neutre puisqu'il y a autant d'ions $H+$ que d'ions $OH-$.

Par contre, les sels d'acides forts et de bases faibles, ou inversement, sont sensiblement hydrolysés ; leurs solutions, suivant le cas, présentent une réaction acide ou basique.

Examinons le cas plus intéressant d'un sel d'acide faible et de base faible. La réaction d'une solution de ce sel est régie par les équations :



On a, d'après la loi de GULBERG et WAAGE :

$$\frac{(A H) \cdot (O H)}{(A) \cdot (H_2O)} = K$$

ou :

$$\frac{(A H) \cdot (O H)}{(A)} = K (H_2O) = K \text{ hydro}$$

(K hydro = constante d'hydrolyse)

$$\text{Mais} \quad \frac{(A) \cdot (H)}{(A \ H)} = K_{HA}$$

$$\text{et} \quad (H) \cdot (OH) = K_{H^2O}$$

$$\text{donc,} \quad \frac{(O \ H) \cdot (H)}{K_{HA}} = K_{\text{hydro}}$$

$$\text{par suite :} \quad K_{\text{hydro}} = \frac{K_{H^2O}}{K_{HA}}$$

D'autre part, nous savons que : $(H \ A) = (O \ H)$.

Si le sel est complètement dissocié, on a : $(A) = C$
on en conclut :

$$\frac{(O \ H)^2}{C} = \frac{K_{H^2O}}{K_{HA}}$$

$$(O \ H) = \sqrt{\frac{K_{H^2O}}{K_{HA}} \cdot C}$$

$$(H) = \sqrt{\frac{K_{H^2O} \cdot K_{HA}}{C}}$$

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} p_{HA} - \frac{1}{2} \log. c$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} p_{HA} + \frac{1}{2} \log. c$$

Dans le cas de sels d'acides faibles et de bases fortes, comme on a :

$$K_{\text{hydro}} = \frac{K_{H^2O}}{K_{BOH}}$$

et,

$$K_{\text{hydro}} = \frac{K_{\text{H}^2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}$$

on en conclut que la constante d'hydrolyse, dans ce cas, est inversement proportionnelle aux constantes de dissociation de l'acide et de la base.

Si, $K_{\text{HA}} > K_{\text{BOH}}$
la solution aqueuse du sel aura une réaction acide.

Des équations de dissociation précédemment indiquées, il ne faut pas conclure que : $\text{H} = \text{BOH}$, car une partie des ions H^+ sont fixés sur les ions A^- pour former AH .

Si la concentration des ions H^+ est voisine de 10^{-7} , on peut admettre que $\text{BOH} = \text{AH}$, et ici $\text{H} = \text{BOH}$. Il en résulte que les quantités de base et d'acide formées sont égales : $\text{BOH} = \text{OH}$.

On a :

$$\frac{(\text{BOH}) \cdot (\text{H})}{(\text{B})} = \frac{K_{\text{H}^2\text{O}}}{K_{\text{BOH}}}$$

et

$$\frac{(\text{AH}) \cdot (\text{OH})}{(\text{A})} = \frac{K_{\text{H}^2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}$$

Multiplions membre à membre, il vient :

$$\frac{(\text{HOH}) \cdot (\text{AH}) \cdot (\text{BOH})}{(\text{B}) \cdot (\text{A})} = \frac{(K_{\text{H}^2\text{O}})^2}{(K_{\text{BOH}}) \cdot (K_{\text{AH}})}$$

$$\frac{(\text{AH}) \cdot (\text{BOH})}{(\text{A}) \cdot (\text{B})} = \frac{K_{\text{H}^2\text{O}}}{(K_{\text{BOH}}) \cdot (K_{\text{HA}})}$$

Si le sel est complètement dissocié, on a :

$$(\text{A}) = (\text{B}) = c$$

D'autre part, nous savons que : $(\text{BOH}) = (\text{AH})$
donc :

$$\frac{(\text{BOH})^2}{c^2} = \frac{(\text{AH})^2}{c^2} = \frac{(\text{K}_{\text{H}^2\text{O}})}{(\text{K}_{\text{BOH}}) \cdot (\text{K}_{\text{AH}})}$$

d'où :

$$(\text{BOH}) = (\text{AH}) = c \sqrt{\frac{(\text{K}_{\text{H}^2\text{O}})}{(\text{K}_{\text{BOH}}) \cdot (\text{K}_{\text{AH}})}}$$

Par suite :

$$-\log (\text{B O H}) = -\log (\text{A H} =$$

$$-\log c + 7 - \frac{1}{2} p_{\text{AH}} - \frac{1}{2} p_{\text{BOH}}$$

On peut exprimer cette hydrolyse en tant pour cent. On a :

$$\text{hydrolyse pour cent} = 100 \frac{(\text{BOH})}{c}$$

$$= 100 \cdot \sqrt{\frac{(\text{K}_{\text{H}^2\text{O}})}{(\text{K}_{\text{AH}}) \cdot (\text{K}_{\text{BOH}})}}$$

Mais (BOH) étant connu, on en déduit la valeur de (H)

$$(\text{H}) = \frac{c}{(\text{BOH})} \frac{(\text{K}_{\text{H}^2\text{O}})}{(\text{K}_{\text{BOH}})}$$

$$(\text{H}) = \sqrt{\frac{(\text{K}_{\text{H}^2\text{O}}) \cdot (\text{K}_{\text{AH}})}{(\text{K}_{\text{BOH}})}}$$

$$p \text{ H} = 7 + \frac{1}{2} p_{\text{AH}} - \frac{1}{2} p_{\text{BOH}}$$

Les formules précédentes montrent que le degré d'hydrolyse et le pH sont indépendants de la concentration du sel s'il est totalement dissocié.

S'il n'en est pas ainsi, il faut faire intervenir le degré de dissociation.

Soit une solution d'acétate d'ammonium : ici la dissociation de l'acide acétique est égale à $10^{-4,75}$; celle de l'ammoniaque est également de $10^{-4,75}$. On a donc :

$$\text{pH} = 7 - 2,37 + 2,37 = 7$$

La réaction est donc absolument neutre.

Le degré d'hydrolyse pour cent est donc :

$$\begin{aligned} \text{hydrolyse pour cent} &= 100 \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}} \\ &= 10^{-0,25} \\ &= 0,63 \end{aligned}$$

Un acide faible est toujours très peu dissocié ; mélangé à un de ses sels, son degré de dissociation est encore abaissé.

Si le sel est fortement dissocié, nous pouvons écrire :

$$(\text{AH}) = \text{concentration totale de l'acide}$$

On a :

$$\frac{(\text{H}) \cdot (\text{A})}{(\text{AH})} = K_{\text{AH}}$$

Donc :

$$(\text{H}) = \frac{(\text{A H}) \cdot (K_{\text{AH}})}{(\text{A})}$$

Si $(AH) = (A)$ (mélange équivalent d'acide et de sel).

On a : $(H) = (K_{AH})$

La concentration en ions H^+ est égale à la constante de dissociation de l'acide.

En désignant par C_s la concentration du sel, et par C_a celle de l'acide, on a :

$$p\ H = \log C_s - \log C_a + p\ AH$$

De ces faits, il résulte que si l'on veut réaliser une solution très acide, il suffit de diluer une solution concentrée d'un acide fort.

L'acide chlorhydrique nous permet de réaliser sans difficulté des solutions de $pH = 2$.

Mais si l'on veut avoir des solutions de pH compris entre 3 et 7, on ne peut plus s'adresser à un tel acide. Evidemment, pour réaliser un pH égal à 6, il suffirait de faire une solution 10^{-6} N de cet acide, mais les traces d'alcali du verre suffiraient à faire passer ce pH de 6 à 8. D'après ce que nous avons vu précédemment, en mélangeant des acides et des bases faibles avec leurs sels, il est possible de réaliser des solutions de pH quelconque.

Les équations montrent que, sur de telles solutions, de petites quantités d'acides ou de bases fortes ont une action insensible. Ces solutions, SORENSEN les appelle tampons, et MICHAELIS, régulateurs.

Une solution d'un acide faible avec l'un de ses sels représente évidemment un tampon, mais celui-ci ne jouit pas toujours du même pouvoir. L'effet maximum d'un tampon se produit pour une concentration des ions H^+ telle que l'acide est à demi neu-

tralisé. On désigne sous le nom de coefficient tampon la relation :

$$\pi = \frac{\partial B}{\partial \text{pH}}$$

ce quotient représentant l'accroissement de la base exprimé en équivalent pour 1.000 cm³ de solution par l'accroissement du pH.

Si l'on additionne d'eau une solution d'une base complètement dissociée, on a :

$$\pi = \frac{\partial B}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial (\text{OH})}{\partial \text{pH}}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{\partial (\text{OH})}{\partial \log (\text{OH})} = \frac{(\text{OH})}{0,4343} \\ \pi &= 2,3 \cdot (\text{OH}) \end{aligned}$$

puisque $\text{p H} = \text{p H}_2\text{O} - \text{p OH}$

et que $\partial \text{p H} = \partial \log (\text{OH})$.

Inversement, après l'addition d'un acide fort, le coefficient tampon devient : $\pi = 2,3 (\text{H})$.

Le coefficient tampon total de l'eau additionnée d'un acide fort ou d'une base forte est donc :

$$\pi = 2,3 [(\text{H}) + (\text{OH})]$$

Le coefficient tampon d'un mélange d'acide faible et d'un de ses sels

$$\text{p H} = \text{p}_{\text{AH}} + \log \frac{(\text{A})}{(\text{AH})}$$

Comme $(A) = C_s$ (concentration du sel)

$$\text{on a : } p H = p_{AH} + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$C_s = (B)$ (concentration de la base ajoutée à l'acide que l'on neutralise).

Donc : $(A) = C_s = (B)$

$$(B) = \frac{K_{HA} \cdot C_a}{K_{HA} + (H)}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{\partial B}{\partial pH} - \frac{\partial B}{\partial \log (H)} \\ \pi &= - \frac{(H)}{0,4343} \cdot \frac{\partial (B)}{\partial (H)} = - 2,3 (H) \cdot \frac{\partial (B)}{\partial (H)} \\ \pi &= \frac{2,3 \cdot (B) \cdot [C_a - (B)]}{C_a} \end{aligned}$$

Si on exprime le résultat en fonction de la concentration, on a :

$$\pi = \frac{2,3 \cdot K_{AH} \cdot (H) \cdot C_a}{[K_{AH} + (H)]^2}$$

Le coefficient tampon augmente donc avec la concentration C_a de l'acide. Il en résulte qu'un mélange représentant une solution N/10 d'acide acétique a un coefficient tampon dix fois plus grand que le mélange N/100.

Quant au coefficient tampon d'un mélange quelconque d'un acide faible avec un acide fort ou une base forte, il s'exprime par la relation :

$$\pi = 2,3 \left[\frac{K_{AH} \cdot (H) \cdot C_a}{[K_{AH} + (H)]^2} + (H) + (OH) \right]$$

Ces considérations ont été empruntées aux travaux de KOLTHOFF (90), TIZARD et BOCREE (91), CHOORL (92), G. LEHMANN (93), DONALD D. VAN SLYKE (94), FELZ (95), MICHAELIS (96).

CHAPITRE II

Etude des Solubilités

A. - Solubilité des chlorures et nitrates alcalino-terreux dans les solvants neutres

Dans les méthodes de séparation des cations alcalino-terreux entre eux, certains auteurs utilisent les solvants neutres pour isoler l'un ou l'autre de leurs sels. C'est ainsi qu'on s'est adressé à l'alcool éthylique, au mélange d'alcool éthylique et d'éther, à l'alcool amylique, au chlorure d'acétyle dissous dans l'acétone. Les solubilités dans ces différents solvants ont été déterminées par quelques chimistes, mais les chiffres qu'ils donnent sont souvent assez discordants.

Pour le chlorure de calcium, KAHN (97) et MENSCHUTKIN (98) ont étudié les solubilités dans les alcools méthylique et éthylique ; ils indiquent, en grammes et pour 100 grammes de solution, 46 dans l'alcool éthylique à 20°, 80,8 à 70°, 91,9 à 90°. Il y a formation ici d'une combinaison $\text{Ca Cl}_2, 3 \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$. BONNEL et JONES (99), JOHNSTON (100), LINNEMAN (101), HEINDL (102) ont déterminé les combinaisons de ce chlorure anhydre avec les alcools propylique, butylique et amylique.

BAJSTER (103) constate que le chlorure de calcium anhydre se combine à l'acétone.

Pour le chlorure de strontium, d'après GERARDIN (104), la solubilité dans l'alcool éthylique diminue lorsque la concentration augmente. DE BRUYN (105) trouve que 100 grammes d'alcool absolu à la tempé-

rature de 6°, dissolvent 3,8 grammes de chlorure hexahydraté.

Dans les mêmes conditions, l'alcool méthylique en dissout 63,3 grammes. La solubilité diminuerait lorsque la température s'élève.

D'après EIDMAN (106), ce chlorure est soluble dans l'acétone.

En ce qui concerne le chlorure de baryum, TREADWELL (107) a déterminé sa solubilité dans des mélanges d'eau et d'alcool à la température de 15°. Il indique les chiffres suivants :

Alcool % en poids :	10	20	30	40	60	80	97
Ba Cl ² , 2 H ² O % :	31,1	21,9	14,7	10,2	3,5	0,5	0,014

SCHIFF (108), ROHLAND (109) et DE BRUYN (105) ont étudié la solubilité de ce chlorure dans les alcools méthylique, éthylique et propylique. Ils ont trouvé que : 100 grammes d'alcool méthylique absolu dissolvent 7,3 grammes de Ba Cl², 2 H²O à 6°, et 2,18 grammes à 15°5.

Ils ont également indiqué qu'à la température ordinaire, une partie de chlorure bihydraté se dissout :

dans 78 parties d'alcool méthylique de $d = 0,790$ à 15°,

dans 7.000 parties d'alcool éthylique de $d = 0,8035$ et dans 100.000 parties d'alcool propylique de $d = 0,8085$.

FRESENIUS (110), DAVIS (111), KAHLENBERG et KRAUSKOPF (112), CHIPMANN (113) se sont également occupés de cette question.

La solubilité du nitrate de calcium dans des mélanges d'eau et d'alcool a été déterminée par d'ANS et SIEGLER (114). Il est soluble dans les alcools mé-

thylique et éthylique. LLOYD, BROWN, BONNEL et JONES (115) indiquent les valeurs suivantes :

ALCOOL METHYLIQUE		ALCOOL ETHYLIQUE	
Température	(NO ₃) ₂ Ca p. 100	Température	(NO ₃) ₂ Ca p. 100
10°	57,32	10°	31,5
72°2	63,07	65°5	47,2
80°	62,84	80°	47,8

D'après BELL, ROWLANDS, BAMFORD et THOMAS (116), sa solubilité dans l'acétone serait de 17 grammes pour cent à 10°, avec formation du complexe Ca(NO₃)₂, CH³-CO-CH³.

Le nitrate de strontium est considéré par les différents auteurs comme relativement peu, soluble dans les liquides organiques. BROWNING (117) et EIDMANN (106) ont en effet trouvé, pour 100 grammes de solution à 25° les valeurs suivantes :

Alcool méthylque	1,26
— éthylique	0,02
— propylique	0,02
— isobutylique	0,01
— amylique	0,003
Acétone	0,02

Le nitrate de baryum est insoluble dans l'alcool absolu ; d'après GERARDIN (104), sa solubilité dans le mélange d'eau et d'alcool augmenterait linéairement en fonction de la température.

D'ANS et SIEGLER (114) constatent que cette solubilité décroît à mesure que la concentration en

alcool augmente. Sa solubilité dans l'acétone a fait l'objet de recherches de la part de EIDMANN et SNELL (118).

Nous avons, à notre tour, étudié les solubilités des nitrates et des chlorures alcalino-terreux dans les différents solvants neutres ou dans des mélanges de ces solvants.

Pour faire ces expériences, nous avons purifié par cristallisations successives les sels dits chimiquement purs. Nous avons vérifié au préalable si les produits ainsi obtenus étaient exempts de toute trace de sel étranger. De plus, afin d'avoir des résultats comparables, et pour nous placer dans les conditions normales de l'analyse, ces sels ont été rendus anhydres par un séjour prolongé dans une étuve réglée à 160°.

Les solvants ont été eux-mêmes soigneusement vérifiés. Par évaporation, on a constaté qu'ils ne laissaient aucun résidu. Les alcools, déjà dits anhydres, ont été redistillés sur de l'oxyde de baryum, l'éther éthylique sur du sodium en fils.

Les essais de solubilité ont été effectués à des températures déterminées et maintenues constantes au moyen de thermostats. Les sels ont été placés en excès dans des flacons d'ERLENMEYER en verre d'Iéna, en présence des solvants. Ces sels ont été employés, tantôt pulvérisés grossièrement, tantôt pulvérisés très finement.

Pendant le séjour au thermostat, on a provoqué des agitations fréquentes et énergiques ; dans certaines de ces expériences, l'agitation a été obtenue mécaniquement et continuellement à l'aide d'un moteur.

Les prélèvements ont été réalisés au bout de temps déterminés au moyen de pipettes étalons. Les liquides filtrés sur filtre BERZELIUS avant tout pré-

lèvement, ont été évaporées dans des capsules cylindriques à bords et couvercle rodés, de 6 cm. de diamètre et de 3 cm. de hauteur.

L'évaporation a été conduite sur bain-marie ; le résidu a été desséché dans une étuve à 160° jusqu'à poids constant.

Les pesées ont été faites sur balance BREWER à cavalier, sensible au dixième de milligramme.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont reportés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I

Solubilité du nitrate de calcium anhydre, en grosses masses cristallines fondues dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre (sans agitations répétées)

En grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ca (NO ₃) ₂
13°	3	9,532
13°	6	10,661
13°	30	14,378
20°	3	11,394
20°	6	16,055
20°	30	25,664

TABLEAU II

**Solubilité des nitrates anhydres de baryum, strontium et calcium
dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu
et d'éther anhydre (agitation à la main, sels finement pulvérisés)**

En grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba (NO ₃) ₂	Sr (NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂
13°	3	0	0	17,560
13°	6	0	0	22,332
13°	9	0	0	25,930
20°	3	0	0	28,400
20°	6	0	0	35,832

TABLEAU III

Solubilités des nitrates anhydres de baryum, strontium et calcium dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre (agitation mécanique ; sels finement pulvérisés)

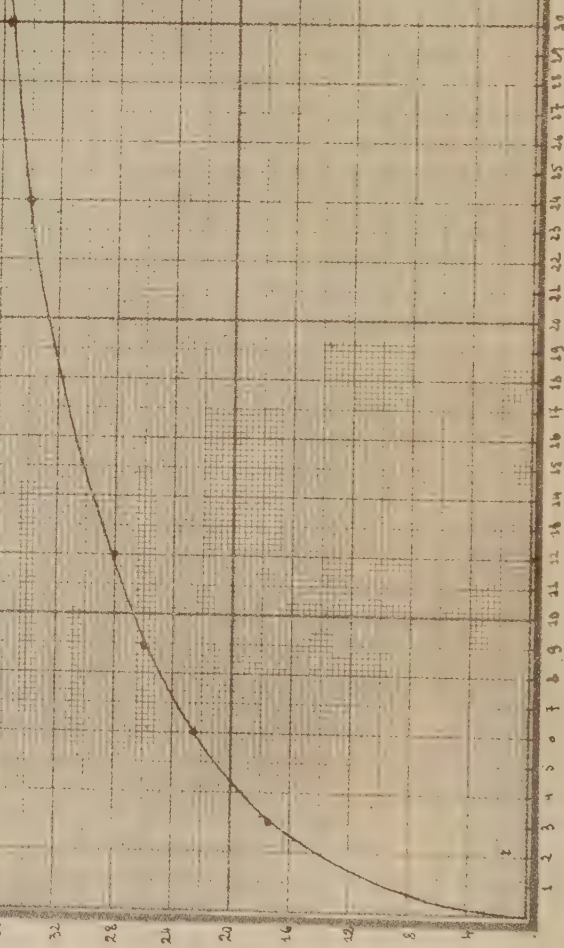
En grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba (NO ₃) ₂	Sr (NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂
13°	3	{ 0	{ 0	{ 17,605
		{ 0	{ 0	{ 17,6047
13°	6	{ 0	{ 0	{ 22,345
		{ 0	{ 0	{ 22,346
13°	9	{ 0	{ 0	{ 25,975
		{ 0	{ 0	{ 25,9746
13°	12	{ 0	{ 0	{ 28,124
		{ 0	{ 0	{ 28,123
13°	24	{ 0	{ 0	{ 34,068
		{ 0	{ 0	{ 34,0672
13°	30	{ 0	{ 0	{ 35,916
		{ 0,0004	{ 0,0006	{ 35,916
20°	3	{ 0	{ 0	{ 28,465
		{ 0	{ 0	{ 28,466
20°	6	{ 0	{ 0	{ 35,847
		{ 0	{ 0	{ 35,847
20°	9	{ 0	{ 0	{ 38,435
		{ 0	{ 0	{ 38,4346
20°	12	{ 0	{ 0	{ 41,024
		{ 0	{ 0	{ 41,026
20°	24	{ 0	{ 0	{ 46,001
		{ 0	{ 0	{ 46,0012
20°	30	{ 0	{ 0	{ 47,378
		{ 0	{ 0	{ 47,378

Ces solubilités sont figurées par les courbes I et II reproduites ci-après, qui se rapportent au tableau III, et qui, évidemment, ne visent que la solubilité du sel de calcium, les deux autres nitrates étant insolubles.

Solubilité de Nitrate de Calcium dans un mélange à volumes égaux
 d'Alcool éthylique absolu et d'Ether anhydre
 (Température 13° C)

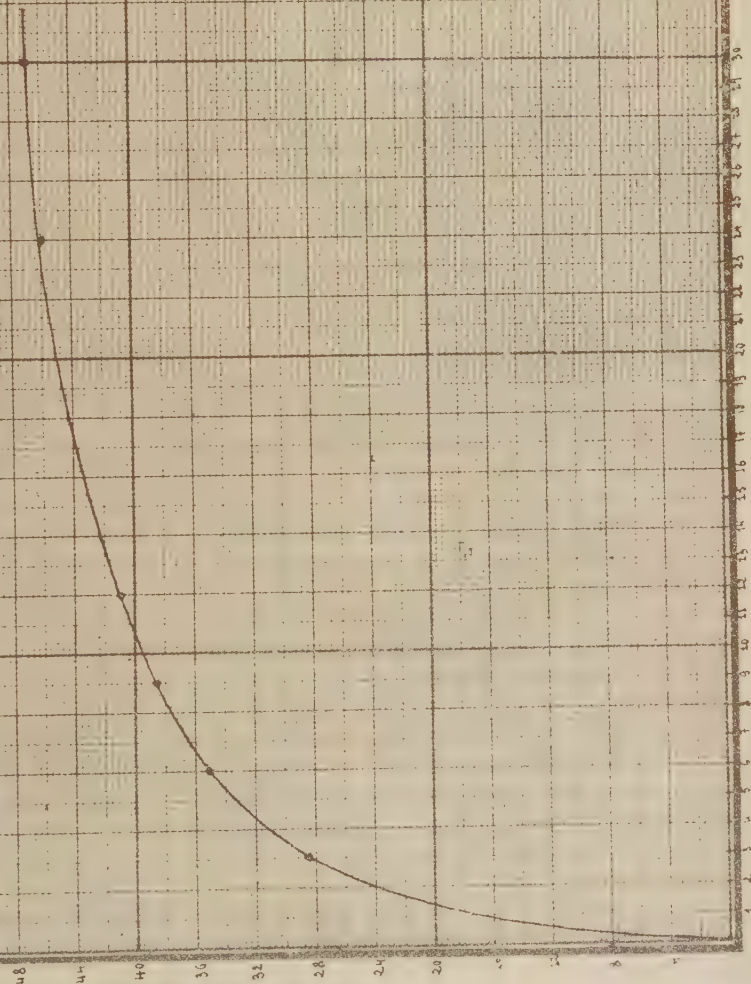
Ca(NO₃)₂
 en gramme
 pour
 100 cm³



Temps expiré en heures

Solubilité du Nitrate de Calcium dans un mélange à volumes égaux
 d'Alcool éthylique absolu et d'éther anhydre
 (température 20° C)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 en gramme
 pour
 100 cm³



Temps expiré en heures

L'examen de ces graphiques montre que, dans les deux cas, la solubilité croît rapidement, de façon plus accentuée cependant lorsqu'on opère à la température de 20°. Cette solubilité atteint un maximum, et la courbe devient asymptote dans le premier cas à 36, et dans le deuxième à 48.

Cette étude nous montre que l'emploi d'un mélange, à volumes égaux, d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre, utilisé en quantité suffisante et autant que possible à la température de 20°, nous permet de réaliser une séparation parfaite du nitrate de calcium d'une part, et des nitrates de strontium et de baryum d'autre part.

Dans les cas les plus fréquents, un contact de deux heures sera plus que suffisant pour solubiliser complètement le nitrate de calcium, puisque, à 20°, 100 cm³ dissolvent 24 grammes du sel. Ajoutons d'ailleurs qu'à 13°, dans les mêmes conditions, 14 grammes de ce même sel passeraient en solution.

Il était nécessaire de justifier cette hypothèse par des expériences de solubilité où les trois sels se trouvaient en mélange. Il pouvait se faire en effet que la solubilité du nitrate de calcium se trouvât influencée par la présence des deux autres.

Nous avons donc effectué des mélanges homogènes des sels finement pulvérisés, en proportions variées, et nous avons mis en contact pendant trois heures, à 20°, avec 100 cm³ d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. Au bout de ce temps, on a filtré sur Berzélius. Les cristaux insolubles ont été lavés à trois reprises, avec chaque fois 5 cm³ d'un mélange éthéro-alcoolique. Les liqueurs de lavages jointes au filtrat ont été évaporées dans les conditions précédemment indiquées. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composition du mélange

Ba (NO ₃) ₂	Sr (NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂ obtenu par évaporation
0,518	0	1,216	1,2157
1,063	0	0,748	0,7477
0	0,722	1,483	1,483
0	1,025	0,597	0,5968
0,822	0,908	0,885	0,8851
1,365	1,542	0,057	0,0572

Ces résultats confirment entièrement nos prévisions. Mais on pourrait se demander s'il ne serait pas plus aisé d'effectuer cette séparation en partant des chlorures, ceux-ci étant, vis-à-vis de la chaleur, plus stables que les nitrates.

Nous avons donc effectué une deuxième série d'expériences dans laquelle nous avons étudié la solubilité des chlorures alcalino-terreux dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. Dès le début, nous avons constaté, comme il fallait s'y attendre, que le chlorure de calcium présentait une très grande solubilité dans cette liqueur éthéro-alcoolique. Malheureusement, le chlorure de strontium présente également une certaine solubilité, bien qu'elle soit de moindre grandeur. Il était donc impossible de songer à effectuer ainsi la séparation des trois chlorures, mais il était peut-être possible de réaliser celle des chlorures de strontium et de baryum.

Nous avons donc étudié la solubilité de ces deux chlorures dans des mélanges à volumes égaux d'alcool

absolu et d'éther anhydre. Ces solubilités ont été réalisées dans des conditions identiques à celles utilisées pour les nitrates. Les résultats sont reproduits dans le tableau V.

TABEAU V

Solubilités des chlorures anhydres de baryum et de strontium dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre (agitation mécanique ; grains fins)

En grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba Cl ²	Sr Cl ²
13°	3	0	0,0394
13°	3	0	0,0394
13°	6	0,0028	0,0396
20°	3	0,0006	0,0395
20°	6	0,003	0,0398

Le tableau précédent nous montre que la solubilité du chlorure de strontium est très faible, de l'ordre des centigrammes, pour un grand volume de solvant. Quant à celle du chlorure de baryum, elle est évidemment excessivement faible, parfois même nulle.

Malheureusement, la très faible solubilité du chlorure de strontium ne peut laisser espérer une séparation rapide et complète. Il faudrait, pour atteindre ce but, répéter de nombreux épuisements avec un volume considérable de solvant pour arriver à dissoudre complètement le sel de strontium en expérience.

Nous avons examiné la solubilité des chlorures de baryum et de strontium dans l'alcool éthylique absolu. Les résultats sont reproduits dans le tableau V (2).

TABLEAU V (2)

**Solubilités des chlorures anhydres de baryum
et de strontium dans l'alcool éthylique absolu**

Exprimées en grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba Cl ₂	Sr Cl ₂
13	3	0,000	0,9965
13	6	0,000	1,1670
13	23	0,0015	1,3010

.*.

Les auteurs ont indiqué que les halogénures et les nitrates des alcalino-terreux présentaient, tout au moins pour certains d'entre eux, une certaine solubilité dans l'alcool méthylique.

D'après les solubilités indiquées par certains auteurs, il apparaît comme hors de doute qu'une séparation des trois alcalino-terreux ne saurait être obtenue au moyen de ce solvant seul.

Nous avons alors songé à utiliser des mélanges, à volumes variables, d'alcool méthylique absolu et d'éther anhydre. Etant donné que des expériences préliminaires nous ont montré la grande solubilité du chlorure et du nitrate de calcium dans ces mélanges, ainsi qu'une certaine solubilité des sels correspondants de strontium, il nous a paru inutile d'étudier la solubilité des sels calciques, puisqu'une séparation ne peut être ainsi réalisée.

Les expériences poursuivies sont résumées dans les tableaux VI et VII.

TABLEAUX VI ET VII

Solubilités des chlorures et nitrates anhydres de baryum et de strontium dans un mélange à volumes égaux d'alcool méthylique absolu et d'éther anhydre (grains fins ; agitation mécanique)

En grammes pour 100 cm³ de solution

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba Cl ²	Sr Cl ²
13°	3	0,0246	7,9310
		0,0245	7,9410
13°	6	0,0356	10,2015
		0,0356	10,2010
13°	24	0,0438	10,2280
		0,0439	10,2278

Températures en degrés C	Durée de contact en heures	Ba (NO ³) ²	Sr (NO ³) ²
13°	3	0,0050	0,0534
		0,0048	0,0535
13°	6	0,0066	0,0570
		0,0066	0,0568
13°	24	0,0066	0,0624
			0,0627

Les chiffres trouvés montrent que la séparation des chlorures n'est pas rigoureuse, bien que la solubilité du chlorure de strontium soit élevée. Quant à celle des nitrates, elle apparaît comme trop faible pour qu'on s'y arrête.

Nous avons essayé d'augmenter la proportion d'éther, dans l'espoir de diminuer la solubilité du chlo-

rure de baryum. Dans ce but, nous avons employé un mélange d'alcool méthylique absolu et d'éther anhydre dans la proportion de 1 pour 2. Dans ces conditions, à la température de 13°, et au bout de trois heures, 100 cm³ de ce mélange avaient dissous :

2,3834 grammes de chlorure de strontium anhydre,

0,0080 gramme de chlorure de baryum anhydre.

Ici, les résultats semblent meilleurs. Cette extraction pourrait donc être appliquée à une séparation approchée, mais elle ne saurait être employée lors d'une séparation exacte.

On a également indiqué que ces mêmes sels d'alcalino-terreux étaient plus ou moins solubles dans l'alcool amylique. Nous avons essayé de reprendre l'étude de ces solubilités et, dans ce but, nous avons employé de l'alcool isoamylique (ébullition : 128-130°) : les degrés de solubilité ne nous ont pas paru des plus intéressants. A titre purement documentaire, nous avons réuni dans le tableau VIII quelques valeurs ainsi obtenues.

TABLEAU VIII

Solubilité des nitrates de baryum, de strontium et de calcium anhydres dans l'alcool isoamylique (Eb. = 128 - 130°)

En grammes pour 100 cm³ de solution

Température en degrés C	Durée de contact en heures	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂
13°	3	0	0,0054	2,1470
13°	6	0	0,0056	2,2176
13°	20	0	0,0056	2,2180

Ces valeurs ne présentent aucun intérêt. Il est donc impossible d'opérer, en se basant sur ce principe, la séparation des alcalino-terreux. Il est vrai que certains auteurs ont effectué la mise en solution à l'ébullition ; toutefois, les résultats qu'ils indiquent ne sont pas encourageants. D'ailleurs, l'alcool amylique est un produit peu constant dans sa composition ; il laisse des extraits appréciables qui faussent les opérations ; sa purification est longue et pénible et enfin il est peu agréable de manipuler ce produit.

Nous avons également essayé la solubilité des chlorures et des nitrates de baryum et de strontium dans l'acétone et dans l'acétate d'éthyle. Nous avons constaté que ces quatre sels se dissolvent plus ou moins ; on ne peut donc songer à opérer, par l'intermédiaire de ces agents, une séparation. C'est pourquoi nous n'avons pas poussé plus avant les expériences.

B. - Solubilité de certains sels alcalino-terreux dans l'eau

Les sulfates alcalino-terreux présentent une solubilité qui va décroissant avec le poids atomique du cation.

Le sulfate de calcium bihydraté, ou gypse, est peu soluble dans l'eau. HULETT et ALLEN (50) ont étudié cette solubilité et ont constaté un maximum à 37° qui serait légèrement supérieur à 0,2108 pour cent.

Sous l'influence de la chaleur, ce sulfate se transforme en sulfate demi-hydraté, puis en sulfate anhydre. La solubilité du sulfate de calcium demi-hydraté a été déterminée par CHASSEVENT (119), PARTRIDGE et WHITE (120), HALL, ROBB et COLMAN (121). Ces auteurs s'accordent pour conclure que la solubilité de ce sel va en décroissant régulièrement de 0°9 à

100°, en passant par les valeurs 1,04 grammes pour cent à 0,0165 gramme pour cent.

Le sulfate anhydre se présente sous deux formes : anhydrite soluble et anhydrite insoluble. La première est un composé excessivement instable qui se transforme rapidement à l'air en semi-hydrate, et instantanément au contact de l'eau. La seconde existe à l'état naturel et ne peut être préparée au laboratoire que difficilement ; d'ailleurs, au contact de l'eau, elle se transforme très lentement en semi-hydrate, puis en gypse.

Le sulfate de strontium est moins soluble que le sulfate de calcium. Mais cette solubilité n'a jamais été déterminée d'une façon très exacte. Les valeurs indiquées par les différents auteurs oscillent entre de très larges limites. BRÂNDES (122) indique pour 1.000 cm³ d'eau à 11° : 0,0665 gramme, à 100° : 0,282 gramme. FRESSENIUS (110) trouve à 14° : 0,145 gramme et à 100° : 0,104. KOLRAUSCH (123) indique, pour 1.000, à 2°5 : 0,1133 gramme, à 10°18 : 0,1135 gramme, à 18° : 0,1143 gramme, à 32°5 : 0,1143 gramme. KREMERS (124), ANDREWS (125), WOLFMANN (126) s'étaient également occupés de cette question et avaient trouvé des chiffres encore différents.

Le sulfate de baryum est considéré comme insoluble. FRESSENIUS (110), FRESSENIUS et HINTZ (127), BOTTEGER (128), KARAOGLANOFF (129), HOLLEMANN (130), KUSTER (131), MELSCHER (132) et enfin KOLRAUSCH (123) ont fait de nombreuses déterminations de cette solubilité. Voici les chiffres, exprimés en milligrammes de sel pour 100 cm³ d'eau, d'après KOLRAUSCH :

Température :	0°77	3°25	18°	26°75	34°
Ba SO ⁴	: 0,171	0,207	0,230	0,266	0,291

HULETT (133) a montré, ce qui à priori était évident, que cette solubilité dépendait essentiellement de la grosseur des grains.

De ce qui précède il ressort que tous les auteurs sont d'accord pour considérer le sulfate de baryum comme pratiquement insoluble dans l'eau. On peut admettre que, à la température ordinaire, 15°, la solubilité de ce sulfate est $2,3 \cdot 10^{-3}$ pour 1.000. Cette dernière donnée se rapporte au sulfate récemment précipité, tel qu'on le rencontre au cours de l'analyse.

Etant donné la solubilité relative du sulfate de strontium et celle assez grande du sulfate de calcium, il apparaît, à priori, que l'on ne peut chercher à fonder sur ces différences de solubilité une méthode de séparation des trois alcalino-terreux ; de fait, aucun auteur n'y a eu recours.

Cependant, parce qu'au cours des opérations d'analyse on utilise le sulfate de strontium en vue de sa détermination quantitative, et parce que les solubilités indiquées par les différents expérimentateurs sont fort dissemblables, nous avons pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'effectuer à notre tour de nouvelles déterminations. Dans ce but, nous avons précipité à différentes températures des solutions de chlorure de strontium, au moyen d'acide sulfurique 2N. Ces précipitations ont été effectuées dans des vases de centrifugeuses. Les mélanges ont été soumis à la centrifugation, les liqueurs claires décantées. On a procédé directement à des lavages répétés au moyen d'eau distillée, en ayant soin de dilacerer les précipités, puis en centrifugeant de nouveau. Après six opérations semblables, le résidu a été mis en contact dans un grand Erlenmeyer avec un fort excès d'eau ; le tout a été placé dans un ther-

mostat et maintenu en agitation mécanique pendant six heures, à des températures variables.

Nous avons obtenu les résultats suivants sur des prélèvements opérés comme il a été déjà indiqué :

à 13° — Sr SO_4 pour 100 cm³ : 0,0113.

à 20° — Sr SO_4 pour 100 cm³ : 0,0114.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus précédemment par KOLRAUSCH et nous en concluons que la séparation directe du sulfate de strontium dans l'eau conduit fatalement à des erreurs assez considérables.

Les combinaisons de l'acide chromique avec les métaux alcalino-terreux ont été utilisées en vue de la séparation de ces éléments.

Le chromate de calcium, qui se présente en cristaux tétragonaux jaunes, est relativement soluble dans l'eau. MYLIUS et VON WROCHEM (134) ont constaté que la solubilité de ce sel s'abaisse à mesure que s'élève la température. A 18°, elle est de 2,27 grammes pour 100.

Le chromate de strontium, qui se présente suivant la concentration de la liqueur où il a pris naissance, soit en longues aiguilles biréfringentes, soit en gros prismes hexagonaux, est soluble dans l'eau dans la proportion de 0,12 gramme pour 100. [FRESENIUS (1 et 2), MESCHERZERSKI (135), KOLRAUSCH (136)].

Le chromate de baryum précipité a l'aspect d'une substance jaune amorphe. Sa solubilité dans l'eau est très faible ; à la température ordinaire, elle est de $11,5 \cdot 10^{-3}$ pour 1.000, d'après MESCHERZERSKI (135), KOLRAUSCH et ROSE (137), KOLRAUSCH (123), FRESENIUS (1 et 2).

Le chromate de strontium présentant une solubilité assez grande, soit 1,2 gramme par litre, celle du sel correspondant de baryum étant au contraire très

faible, soit 0,0115, il était naturel de vérifier les valeurs indiquées par les auteurs.

Ces déterminations de solubilité du chromate de baryum ont été faites dans les conditions suivantes : le sel récemment précipité, lavé par centrifugation, a été placé dans des ballons de 5 litres au contact d'un grand excès d'eau distillée, maintenu à des températures constantes et soumis à une agitation mécanique.

Pour la température d'ébullition de l'eau on s'est servi de bains de chlorure de calcium et les ballons étaient surmontés de réfrigérants à reflux.

On a prélevé 3.000 cm³ qu'on a évaporés, le résidu a été séché à l'étuve à 160°.

Nous donnons ci-dessous les résultats auxquels nous sommes arrivés :

Température	Ba CrO ⁴ p. 3.000
13°	0,0344
13°	0,0346
13°	0,0344
20°	0,0351
20°	0,0350
50°	0,0645
50°	0,0643
100°	0,1300
100°	0,1301

En opérant toujours dans les mêmes conditions, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Température	Ba CrO ⁴ p. 1.000	Sr CrO ⁴ p. 1.000
13°	0,01154	1,2051
13°	0,01150	1,2049
13°	0,01153	
100°	0,0436	
100°	0,0434	

De la comparaison de ces chiffres il ressort que la séparation du baryum et du strontium, dans les conditions habituelles, n'est pas complète lorsqu'on insolubilise ces éléments sous la forme de chromates. Il résulte également que l'on doit laisser refroidir les liqueurs avant d'en séparer les précipités.

Les cations alcalino-terreux donnent avec l'anion oxalique des précipités d'oxalates correspondants. La solubilité dans l'eau de ces sels a été déterminée par T.-W RICHARDS (138) qui a indiqué les valeurs suivantes :

100 cm³ d'eau dissolvent à 95° : 0,00145 d'oxalate de calcium ;

100 cm³ d'eau dissolvent à 50° : 0,000955 d'oxalate de calcium ;

100 cm³ d'eau dissolvent à 25° : 0,00068 d'oxalate de calcium ;

100 cm³ d'eau dissolvent à 15° : 0,005 d'oxalate de strontium ;

100 cm³ d'eau dissolvent à 15° : 0,01 d'oxalate de baryum.

Ces solubilités sont trop peu différentes pour songer à les utiliser en vue d'une séparation.

Les sulfites et thiōsulfates alcalino-terreux ont été introduits dans la séparation en raison de leurs solubilités dissemblables. Ainsi, à 18°, 1.000 cm³ d'eau dissolvent, d'après TREADWELL (139) :

1,25 gramme de sulfite de calcium ;

3,33.10⁻² de sulfite de strontium ;

2,17.10⁻² de sulfite de baryum ;

500 grammes de thiosulfate de calcium ;

270 grammes de thiosulfate de strontium ;

2,08 grammes de thiosulfate de baryum.

De ce qui précède, il résulte que le sulfite de calcium est plus soluble que le sulfite de strontium, et que le thiosulfate de baryum est plus insoluble que les thiosulfates de strontium et de calcium.

Avant toute chose, il convient de remarquer que les auteurs ne sont pas absolument d'accord sur les solubilités de ces différents sels. C'est ainsi que pour le sulfite de calcium, ROBERT (149) indique 0,167 gr. de sel anhydre pour 100 à 15°, tandis que BICHOWSKI (150) trouve à 25° 0,104 gr. et 0,242 gr., et que VAN DER LINDEN (151) tombe sur des chiffres extraordinairement plus faibles, soit 0,049 gr. à 30°.

D'après AUTENRIETH et WINDAUS (152), la solubilité du sulfite de strontium serait de 0,0033 gr. pour 100.

Pour le sulfite de baryum, ROGOWICZ (153) indique à 20° 0,1974 gr. pour 100.

Quant aux thiosulfates alcalino-terreux, BICHOWSKI (150) indique pour le sel de calcium à 25° une solubilité de 34,4 gr. pour 100.

HERSCHELL (154) constate par ailleurs qu'une telle solution n'est pas stable ; elle se décompose très rapidement à mesure que s'élève la température.

PORTILLO (155) a étudié la solubilité du thiosulfate de strontium à différentes températures ; il trouve pour 100 grammes de solution en sel pentahydraté les valeurs suivantes :

température	0°	12°,8	27°,5	40°
sel	8,78	13,82	21,10	26,80

Le thiosulfate de baryum serait, d'après certains auteurs, insoluble dans l'eau ; d'après d'autres, soluble dans ce solvant. En réalité, il présente une cer-

taine solubilité. Mais tous s'accordent à le déclarer insoluble dans l'alcool.

POLONOVSKI a repris cette étude et trouve des valeurs très voisines de celles indiquées par TREADWELL.

A 2 cm³ d'une solution N de chlorure de baryum, nous avons ajouté 2 cm³ de solution N de thiosulfate de sodium. Il se forme un précipité blanchâtre. Le filtrat additionné d'acide sulfurique donne un précipité abondant de sulfate de baryum.

Dans une deuxième expérience, nous avons ajouté successivement à 2 cm³ de la même solution de chlorure de baryum, 2 cm³ d'alcool à 95° puis 2 cm³ de thiosulfate de sodium. Il se forme un précipité, mais la liqueur filtrée donne encore une réaction avec l'acide sulfurique, le précipité étant cependant moins abondant que dans le premier cas.

A un même volume de solution N de chlorure de baryum, nous avons ajouté deux volumes d'alcool à 95° et 2 cm³ de la solution de thiosulfate. Le filtrat donne encore un précipité de sulfate de baryum.

Dans une autre série d'expériences, nous avons doublé le volume du thiosulfate de sodium, tout en maintenant constants les autres volumes ; dans tous les cas, le filtrat renfermait encore du baryum.

Deux cm³ d'une solution N de chlorure de strontium sont additionnés de 2 cm³ d'une solution N de sulfite neutre de sodium. Il se forme un précipité laiteux. On filtre, on acidifie par l'acide sulfurique et on fait bouillir pour chasser l'anhydride sulfureux. L'adjonction d'un excès d'alcool provoque la formation d'un léger précipité.

A 2 cm³ de la même solution de chlorure de strontium, on ajoute un égal volume d'alcool à 95°, puis

2 cm³ de la solution N de sulfite de sodium. Le filtrat, en milieu fortement alcoolique, donne un très léger trouble par l'acide sulfurique.

L'emploi des thiosulfate et sulfite alcalins ne conduit pas, même en milieu alcoolique, à l'insolubilisation rigoureuse du baryum d'une part, du strontium de l'autre.

Pour terminer, il convient de signaler que certains de ces sels sont moins solubles dans des mélanges hydro-alcooliques.

C'est ainsi que la solubilité du chromate de baryum, dans un litre d'alcool à 45 pour 100, tombe à $0,22.10^{-4}$; celle du chromate de strontium, pour un litre d'alcool à 29 pour 100, devient 0,132, et, pour un litre d'alcool à 53 pour 100, 0,02.

De même, le chromate de calcium, dans 1.000 cm³ d'alcool à 29 pour 100, se dissout dans la proportion de 12,16 et, pour le même volume d'alcool, à 53 pour 100, dans la proportion de 0,88.

On diminue également la solubilité du sulfate de strontium par addition d'alcool.

C. - Solubilités de certains sels alcalino-terreux en présence d'électrolytes homo ou hétéroioniques

1° Electrolytes homoioniques.

Quelques chimistes ont prétendu que le chlorure de baryum était insoluble en milieu fortement chlorhydrique, à l'inverse des sels correspondants de strontium et de calcium.

Dans le tableau suivant, nous résumons quelques-unes de nos expériences.

TABLEAU IX

Solubilités des chlorures anhydres de baryum, strontium et calcium dans l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$ à 15°)

En grammes pour 100 cm³ de solution

Température en degrés C	Durée de contact en heures	Ba Cl ²	Sr Cl ²	Ca Cl ²
13 °	6	0,0998	0,1400	8,1642
13 °	24	0,1004	0,1426	8,1736

En présence de ces résultats peu favorables, nous avons alors essayé la solubilité de ces mêmes chlorures dans un mélange à 4 pour 1 d'acide chlorhydrique à 33 pour 100 et d'éther anhydre, suivant la technique de GOOCH et SODERMANN (27).

Le tableau X représente le résultat de nos expériences.

TABLEAU X

Solubilités des chlorures cristallisés de baryum, strontium et calcium dans un mélange 4 pour 1 d'acide chlorhydrique à 33 p. 100 et d'éther

En grammes de sels anhydres pour 100 cm³ de solution

Température en degrés C	Durée de contact en heures	Ba Cl ²	Sr Cl ²	Ca Cl ²
13 °	3	0,0248	0,2368	12,6148
		0,0247	0,2370	12,6150
		0,0248		
13 °	6	0,0140	0,2384	13,5212
		0,0139		

On remarquera que la solubilité du chlorure de baryum est très faible et qu'elle semble nettement décroître avec le temps de contact ; par contre, celle du chlorure de strontium est trop peu notable pour obtenir une séparation.

Nous avons alors essayé la solubilité des mêmes chlorures dans une solution saturée à 15° de chlorure de sodium. Le chlorure de baryum voit sa solubilité considérablement diminuée, mais elle n'est pas nulle. Les filtrats précipitent abondamment par l'acide sulfurique. Les chlorures de strontium et de calcium se dissolvent également, mais de façon beaucoup plus notable.

Une solution de chlorure de sodium dans de l'alcool à 95° nous a conduit à des résultats beaucoup plus satisfaisants. Dans cette liqueur, le chlorure de baryum ne se dissout pas, tandis que les deux autres chlorures se dissolvent de façon appréciable.

Nous donnons ci-dessous la solubilité du chlorure de strontium qui a été dosé dans le filtrat alcoolique sous la forme de sulfate de strontium :

TABLEAU XI

Solubilités des chlorures de strontium et de baryum cristallisés dans l'alcool éthylique à 95° saturé de chlorure de sodium

En grammes pour 100 cm³ de solvant

Température en degrés C	Durée de contact en heures	SrSO ₄ trouvé	SrCl ₂ correspondant	BaCl ₂ trouvé
13 "	3	2,592	2,238	0,000
13 "	6	2,640	2,279	0,000

L'acide nitrique concentré, d'après MITTSCHERLICH (140) précipite le nitrate de baryum de sa solution aqueuse, sous forme de poudre cristalline.

RAWSON (141) affirme que l'acide nitrique concentré permet la séparation du baryum et du calcium, mais non celle du strontium.

Nous avons en effet vérifié que l'addition d'acide nitrique à des solutions concentrées de nitrates de baryum et de strontium donnait dans chacune d'elles des précipités notables, ce qui empêche de fonder sur cette réaction une méthode de séparation.

Nous nous sommes adressés à une solution aqueuse saturée de nitrate de sodium. Ici encore la solubilité du nitrate de baryum est amoindrie, en demeurant cependant notable, étant donné que les filtrats précipitent abondamment par l'acide sulfurique. Quant aux deux autres nitrates, ils se dissolvent en quantités considérables.

L'emploi d'alcool éthylique à 95°, saturé de nitrate d'ammonium, offre des résultats beaucoup plus sérieux. Dans une telle liqueur, le nitrate de baryum ne présente aucune solubilité, tandis que les nitrates de calcium et de strontium y sont très solubles.

Nous donnons dans le tableau XII les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement. Comme précédemment, le strontium a été précipité sous forme de sulfate de strontium.

TABLEAU XII

Solubilités des nitrates de strontium et de baryum cristallisés dans l'alcool éthylique à 95° saturé de nitrate d'ammonium

En grammes pour 100 cm³ de solvant

Température en degrés C	Durée de contact en heures	SrSO ₄ trouvé	Sr(NO ₃) ₂ correspondant	Ba(NO ₃) ₂ trouvé
13°	3	0,1755	0,2022	0,0009
13°	6	0,2060	0,2373	0,0000

2° Solubilité dans les électrolytes hétéroioniques.

Lors de la précipitation du baryum sous la forme de chromate, les méthodes spécifient l'emploi de l'acide acétique et de l'acétate d'ammonium. Au cours de la réaction, il se produit une certaine quantité de chlorure d'ammonium ou de nitrate d'ammonium.

Il était intéressant de rechercher l'action dissolvante de ces électrolytes hétéroioniques sur le chromate de baryum formé. Nous avons constaté que l'acide acétique exerçait une influence notable ; les trois autres électrolytes ont un effet moins accentué.

Dans les expériences que nous relatons dans le tableau XIII, nous avons mis, à la température de 15°, du chromate de baryum récemment précipité en présence d'un grand volume soit d'acide acétique, soit de chlorure, nitrate ou acétate d'ammonium, de titres déterminés.

Le chromate de baryum passé en dissolution a été dosé sous la forme de sulfate, après réduction par l'alcool en milieu chlorhydrique, du chromate en sel de chrome, et élimination du chrome, sous forme d'hydrate, par l'ammoniaque, à l'ébullition.

TABLEAU XIII

**Solubilité du chromate de baryum, à 13°, dans
différents électrolytes après 3 heures de contact**

Titre de l'acide	Ba SO ₄	Ba CrO ₄ correspondant
A. — Acide acétique sur 100 cm ³ de filtrat		
2 N	0,0474	0,0514
»	0,0475	0,0516
N	0,0362	0,0393
»	0,0360	0,0390
N/10	0,0260	0,0282
»	0,0262	0,0284
B. — Chlorure d'ammonium sur 1.000 cm ³ de filtrat		
N	0,0490	0,0531
»	0,0520	0,0542
»	0,0494	0,0536
N/10	0,0439	0,0476
»	0,0435	0,0471
C. — Nitrate d'ammonium sur 1.000 cm ³ de filtrat		
N/10	0,0253	0,0274
»	0,0251	0,0272
D. — Acétate d'ammonium sur 1.000 cm ³ de filtrat		
N/10	0,0138	0,0149
»	0,0140	0,0151

CHAPITRE III

Etude des conditions de précipitation et des réactions de double décomposition

A. - Conditions de précipitation

Certains milieux de pH déterminé, doivent à priori faciliter la formation des précipités.

Nous voyons par exemple les sulfures métalliques se former dans les conditions optima pour des concentrations en ions hydrogène fixes. Il nous a paru logique de chercher à réaliser des liqueurs tampons, afin de maintenir pendant toute la précipitation le milieu à un pH constant. C'est ainsi que nous avons appliqué cette méthode à la formation des chromates de baryum et de strontium.

Nous avons employé successivement des tampons au borate de sodium-acide borique, borate de sodium-acide chlorhydrique, borate de sodium-soude, acétate d'ammonium, glycolcolle acide ou alcalin.

Ces expériences ont toujours été effectuées dans les mêmes conditions. On a employé des verres bien neutres, des solutions exactement titrées et mesurées. Les composés servant à la confection des tampons ont toujours été soigneusement vérifiés quant à leur pureté chimique.

Les tableaux XIV, XV, XVI, XVII résument nos expériences.

Précipitation des chlorures de baryum, strontium et calcium

Sel en expérience en cm ³ de solution N		Eau en cm ³	K ₂ CrO ₄ (N) en cm ³	BARYUM
1 ^o /	5	5	5	Précipité. Liqueur surnageante incolore
2 ^o /	4	6	5	Précipité. Liqueur jaune pâle.
3 ^o /	3	7	5	Précipité. Liqueur jaune.
4 ^o /	2	8	5	— —
5 ^o /	1	9	1	Précipité. Liqueur incolore.
6 ^o /	0,9	9,1	1	Précipité. Liqueur jaune très pâle.
7 ^o /	0,8	9,2	1	Précipité. Liqueur jaune.
8 ^o /	0,7	9,3	1	— —
9 ^o /	0,6	9,4	1	— —
10 ^o /	0,5	9,5	1	— —
11 ^o /	0,4	9,6	1	— —
12 ^o /	0,3	9,7	1	— —
13 ^o /	0,2	9,8	1	Précipité. Liqueur jaune d'or.
14 ^o /	0,1	9,9	1	— —
En résumé : précipité immédiat dans tous les tubes, lourd, se tassant rapidement. Après 12 h. : la précipitation n'augmente plus. Après 24 h. : 1, 3, 5, 9 et 14 ne précipitaient pas par l'ion sulfurique.				

par le chromate de potassium (température : 15° C)

STRONTIUM	CALCIUM
Précipité très abondant, immédiat, cristallin. Précipité assez abondant, immédiat, cristallin. Précipité très léger, net après 5 minutes, assez abondant après 10. Amorce de précipité. Après 10 minutes, augmente nettement. Aucun précipité immédiat dans toute la série suivante, même après repos de 3 heures.	Léger trouble. Très léger louche. Louche imperceptible. Rien. Dans toute la série suivante, on n'obtient aucune amorce de précipitation.
<i>Après 12 heures :</i> Dans les tubes 1, 2, 3, 4, précipités occupant tout le tube, cristallins, ne se tassant pas. Dans le tube 5, précipité léger occupant le fond du tube. Tube 6 : léger précipité. Tube 7 : précipité cristallin en houppes. Les liqueurs sont toutes colorées en jaune. <i>Après 24 heures :</i> La précipitation continue dans 1, 2, 3, 4. Tube 5 : précipité devenu plus abondant, bien qu'assez faible. Tube 8 : amorce de précipité. Rien dans les autres tubes.	

Précipitation des chlorures de baryum et de strontium

Tampon : $\left\{ \begin{array}{l} \text{borate} \\ \text{acide} \end{array} \right.$

TAMPON			BaCl ₂ , 2H ₂ O N en cm ³	SrCl ₂ , 6H ₂ O N en cm ³	H ₂ O cm ³	K ₂ CrO ₄ N cm ³
Na ² B ⁴ O ⁷ , 12H ₂ O m/20 en cm ³	HCl N/10 cm ³	p H				
5,5	4,5	7,94	5	0	0	5
5,5	4,5	7,94	0	5	0	5
5,5	4,5	7,94	4	0	1	5
5,5	4,5	7,94	0	4	1	5
5,5	4,5	7,94	3	0	2	5
5,5	4,5	7,94	0	3	2	5
5,5	4,5	7,94	2	0	3	5
5,5	4,5	7,94	0	2	3	5
5,5	4,5	7,94	1	0	4	5
5,5	4,5	7,94	0	1	4	5
8	2	8,91	5	0	0	5
8	2	8,91	0	5	0	5
8	2	8,91	4	0	1	5
8	2	8,91	0	4	1	5
8	2	8,91	3	0	2	5
8	2	8,91	0	3	2	5
8	2	8,91	2	0	3	5
8	2	8,91	0	2	3	5
8	2	8,91	1	0	4	5
8	2	8,91	0	1	4	5

XV (1)

par le chromate de potassium (température : 15° C)

de sodium $\frac{m}{20}$
chlorhydrique $\frac{N}{10}$

OBSERVATIONS

Tampon + $BaCl_2$ ne donne rien. Le chromate de potassium provoque immédiatement un précipité. Liqueur incolore.

Trouble après 10 minutes. Après 2 heures, précipité cristallin assez abondant.

Précipité immédiat. Liqueur jaune.

Trouble léger même après 2 heures.

Précipité abondant.

Louche faible même après repos.

Précipité. Liqueur jaune vif.

Louche très faible apparaissant seulement par repos.

Précipité. Liqueur jaune d'or.

Aucun trouble.

Tampon + $BaCl_2$: précipité blanchâtre en flocons gélatineux. Se produit dans tous les tubes. Le chromate de potassium donne un précipité jaune.

Tampon + $SrCl_2$: ne donne rien. Le chromate de potassium donne un léger trouble, qui ne s'accroît guère.

Précipité jaune clair abondant. Liqueur jaune.

Trouble très léger.

Précipité abondant.

Trouble imperceptible. Ne s'accroît pas.

Précipité. Liqueur fortement colorée.

Trouble imperceptible. Ne change pas au bout d'une heure.

Précipité. Liqueur jaune vif. Liqueur très limpide après 24 heures. Ne donne rien avec H_2SO_4 .

Aucun trouble.

Précipitation des chlorures de baryum, strontium et calcium

Tampon : $\left\{ \begin{array}{l} \text{borate} \\ \text{acide} \end{array} \right.$

TAMPON			BaCl ₂ , 2H ₂ O N cm ³	SrCl ₂ , 6H ₂ O N cm ³	CaCl ₂ , 6H ₂ O N cm ³
Na ² B ⁴ O ⁷ , 12H ₂ O m/20 — cm ³	H ³ BO ³ m/5 cm ³	p H			
7	3	8,84	1	0	0
7	3	8,84	0	1	0
7	3	8,84	0	0	1
Ici l'on ajoutera au tampon la solution de chromate de potassium, puis le sel en expérience.					
6	4	8,69	1	0	0
6	4	8,69	0	1	0
6	4	8,69	0	0	1
5,5	4,5	8,60	1	0	0
5,5	4,5	8,60	0	1	0
5,5	4,5	8,60	0	0	1
4,5	5,5	8,41	1	0	0
4,5	5,5	8,41	0	1	0
4,5	5,5	8,41	0	0	1

XV (2)

par le chromate de potassium / température 15° C,

de sodium	$\frac{m}{20}$
borique	$\frac{m}{5}$

N.° de l'essai	OBSERVATIONS
1	Avec le tampon seul : précipité. Le chromate donne un précipité abondant.
2	Le tampon seul donne un louche. Liqueur limpide après addition de chromate.
3	Avec le tampon seul : louche. Tampon + chromate + chlorure de calcium : rien, puis louche.
4	Précipité.
5	Aucun trouble, puis, par repos, léger louche.
6	Rien. Faible trouble après repos.
7	Précipité.
8	Aucun précipité.
9	Louche très faible.
10	Précipité.
11	Aucun précipité.
12	Louche faible.

Précipitation des chlorures de baryum, strontium et calcium

Tampon : } borate
 } soude

TAMPON			BaCl ₂ , 2H ₂ O N gouttes	SrCl ₂ , 6H ₂ O N gouttes
Na ₂ B ₄ O ₇ , 12H ₂ O m/20 — cm ³	NaOH N/10 cm ³	p H		
10	0	9,24	5	0
10	0	9,24	0	5
10	0	9,24	0	0
9	1	9,36	5	0
9	1	9,36	0	5
9	1	9,36	0	0
8	2	9,5	5	0
8	2	9,5	0	5
8	2	9,5	0	0
7	3	9,68	5	0
7	3	9,68	0	5
7	3	9,68	0	0
6	4	9,97	5	0
6	4	9,97	0	5
6	4	9,97	0	0
5	5	11,07	5	0
5	5	11,07	0	5
5	5	11,07	0	0

par le chromate de potassium (température 15° C)

de sodium $\frac{m}{20}$
 $\frac{N}{10}$

CaCl ₂ , 6H ₂ O N gouttes	K ₂ CrO ₄ N cm ³	OBSERVATIONS
0	2	Précipité.
0	2	Aucun trouble.
5	2	Louche.
0	2	Précipité.
0	2	Rien.
5	2	Trouble.
0	2	Précipité.
0	2	Aucun trouble.
5	2	Louche.
0	2	Précipité.
0	2	Rien.
5	2	Louche.
0	2	Précipité.
0	2	Rien.
5	2	Louche très faible.
0	2	Précipité.
0	2	Aucun louche.
5	2	Aucun trouble.

Précipitation des chlorures de baryum et de strontium

Tampon : acétate

SrCl ₂ , 6H ₂ O N cm ³	BaCl ₂ , 2H ₂ O N cm ³	H ₂ O cm ³	NH ₄ CH ₃ CO ₂ N cm ³	(NH ₄) ₂ CrO ₄ N cm ³
5	0	0	5	5
0	5	0	5	5
4	0	1	5	5
0	4	1	5	5
3	0	2	5	5
0	3	2	5	5
2	0	3	5	5
0	2	3	5	5
1	0	4	5	5
0	1	4	5	5
5	0	0	15	5
0	5	0	15	5
1	0	1	15	5
0	4	1	15	5
3	0	2	15	5
0	3	2	15	5
2	0	3	15	5
0	2	3	15	5
1	0	4	15	5
0	1	4	15	5

XVI

par le chromate d'ammonium (température 15° C)

d'ammonium N

OBSERVATIONS

Précipitation immédiate. Après 12 heures, précipité très abondant.

Précipité jaune. Liqueur incolore.

Précipité assez abondant après 12 heures.

Précipité se tassant rapidement.

Précipité. Liqueur jaune.

Précipité. Liqueur très colorée.

Précipité.

Précipité se séparant bien.

Précipité ; mais la précipitation est incomplète.

Précipité. Liqueur jaune vif.

Dans tous les tubes renfermant Sr^{++} , la précipitation est retardée.

Trouble immédiat. Après 12 heures, précipité.

Précipité jaune pâle.

Trouble immédiat, suivi de précipité après repos.

Précipité. Liqueur jaune.

Trouble après 5 minutes. Précipité peu abondant après 12 heures.

Précipité immédiat.

Trouble après 10 minutes.

Précipité se séparant rapidement.

Léger nuage après 30 minutes ; après 12 heures, faible précipité cristallin.

Précipité. Liqueur fortement colorée.

Précipitation des chlorures de baryum et de strontium par le

Tampon : solution de glycolle

Sol. N BaCl ₂ , 2H ₂ O cm ³	Sol. N SrCl ₂ , 6H ₂ O cm ³	H ₂ O cm ³	TAMPON		
			Glycolle cm ³	HCl N/10 cm ³	p H
0	5	0	5	0	~
5	0	0	5	0	~
0	4	1	5	0	~
4	0	1	5	0	~
0	3	2	5	0	~
3	0	2	5	0	~
0	2	3	5	0	~
2	0	3	5	0	~
0	1	4	5	0	~
1	0	4	5	0	~
0	5	0	15	0	~
5	0	0	15	0	~
0	4	1	15	0	~
4	0	1	15	0	~
0	3	2	15	0	~
3	0	2	15	0	~
0	2	3	15	0	~
2	0	3	15	0	~
0	1	4	15	0	~
1	0	4	15	0	~

XVII (1)

chromate de potassium, en présence de glyocolle (température 15° C)

glyocolle : 7,505 gr.

chlorure de sodium : 5,85 gr.

eau distillée : Q.S. P. 1.000

K ² CrO ₄ N cm ³	OBSERVATIONS
5	Commence à précipiter au bout de 5 minutes ; après 12 heures, précipité abondant groupé en houppes.
5	Précipité immédiat. Liqueur surnageante incolore.
5	Précipité après 5 minutes. Très abondant au bout de 12 heures.
5	Précipité immédiat abondant. Liqueur jaune pâle.
5	Au bout de 10 minutes, précipité très léger en suspension.
5	12 heures : houppes.
5	Précipité immédiat.
5	Aucun précipité. Précipité très léger après 4 heures ; peu abondant après 12 heures.
5	Précipité immédiat.
5	Pas de précipité. Rien après 4 heures. Faible précipité après 12 heures.
5	Précipité. Liqueur jaune d'or.
5	Aucun précipité immédiat. Après 1 heure, début de précipitation.
5	Après 12 heures, précipité abondant en oursins.
5	Précipité immédiat abondant. Liqueur incolore.
5	Rien. Après 1 heure, rien. Après 12 heures, cristaux en oursins.
5	Précipité abondant. Liqueur jaune pâle.
5	Après 12 heures, début de précipitation faible.
5	Précipité immédiat.
5	Aucun précipité même après 12 heures ; très léger trouble.
5	Précipité. Liqueur jaune d'or.
5	Aucun précipité même après 12 heures ; très léger trouble.
5	Précipité immédiat. Liqueur jaune vif.

Précipitation des chlorures de baryum et de strontium par le chrom

Tampon : { solution de glycolle }
 { acide chlorhydrique } $\frac{N}{10}$

Sol. (N) BaCl ₂ , 2H ₂ O cm ³	Sol. (N) SrCl ₂ , 6H ₂ O cm ³	H ₂ O cm ³	TAMPON		
			Glycolle cm ³	HCl N/10 cm ³	p H
0	5	0	9,5	0,5	3,68
5	0	0	9,5	0,5	3,68
0	4	1	9,5	0,5	3,68
4	0	1	9,5	0,5	3,68
0	3	2	9,5	0,5	3,68
3	0	2	9,5	0,5	3,68
0	2	3	9,5	0,5	3,68
2	0	3	9,5	0,5	3,68
0	1	4	9,5	0,5	3,68
1	0	4	9,5	0,5	3,68
0	5	0	9	1	3,24
5	0	0	9	1	3,24
0	4	1	9	1	3,24
4	0	1	9	1	3,24
0	3	2	9	1	3,24
3	0	2	9	1	3,24
0	2	3	9	1	3,24
2	0	3	9	1	3,24
0	1	4	9	1	3,24
1	0	4	9	1	3,24

XVII (2)

ate de potassium, en présence de glycolle (température 15° C)

glycolle : 7,505 gr.

chlorure de sodium : 5,85 gr.

eau distillée : Q.S. P. 1.000.

K ² CrO ⁴ (N) cm ³	OBSERVATIONS
5	Trouble qui devient rapidement un précipité, très volumineux au bout de 12 heures.
5	Précipité volumineux, se tassant rapidement. Liqueur incolore qui précipite par les ions SO ⁴ =.
5	Trouble suivi de précipitation abondante.
5	Précipité lourd. Liqueur jaune qui précipite par l'acide sulfurique.
5	Louche faible après 15 minutes. Au bout de 12 heures, précipité.
5	Précipité immédiat.
5	Aucun trouble immédiat. Précipité très léger au bout de 12 heures.
5	Précipité se formant rapidement.
5	Rien, même après 12 heures.
5	Précipité. L'acide sulfurique trouble le filtrat
5	Léger trouble qui se transforme lentement en précipité. Au bout de 12 heures, précipité abondant.
5	Précipité immédiat abondant. Liqueur incolore qui précipite par les ions SO ⁴ =.
5	A peine trouble après 20 minutes. Après 12 h., précipité abondant.
5	Précipité immédiat. Après 12 heures, le filtrat se trouble par l'acide sulfurique.
5	Quelques rares aiguilles. Précipité assez abondant au bout de 12 heures.
5	Précipité immédiat. Liqueur jaune.
5	Rien d'immédiat. Après 12 heures, précipité léger.
5	Précipité.
5	Aucun trouble, même après 12 heures.
5	Précipité. Après 12 h., le filtrat se trouble par l'acide sulfurique.

TABLEAU

Sol. (N) BaCl ₂ , 2H ₂ O cm ³	Sol. (N) SrCl ₂ , 6H ₂ O cm ³	H ₂ O cm ³	TAMPON		
			Glycocolle cm ³	HCl N/10 cm ³	p H
0	5	0	8	2	2,92
5	0	0	8	2	2,92
0	4	1	8	2	2,92
4	0	1	8	2	2,92
0	3	2	8	2	2,92
3	0	2	8	2	2,92
0	2	3	8	2	2,92
2	0	3	8	2	2,92
0	1	4	8	2	2,92
1	0	4	8	2	2,92
0	5	0	16	4	2,92
5	0	0	16	4	2,92
0	4	1	16	4	2,92
4	0	1	16	4	2,92
0	3	2	16	4	2,92
3	0	2	16	4	2,92
0	2	3	16	4	2,92
2	0	3	16	4	2,92
0	1	4	16	4	2,92
1	0	4	16	4	2,92
0	1	0	10	2 gouttes	
1	0	0	10	2 gouttes	
0	1	0	10	1 goutte	
1	0	0	10	1 goutte	

XVII (2) *suite*

K ₂ CrO ₄ (N) cm ³	OBSERVATIONS
5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	Trouble, puis précipité au bout de 30 minutes. Précipité assez abondant après 12 heures. Précipité abondant. Liqueur incolore. Précipitation s'amorce au bout de 30 minutes. Après 12 heures, précipité. Précipité abondant. Liqueur jaune. Pas de précipité immédiat. Précipité après 12 heures. Précipité immédiat. Rien. Après 12 heures, très léger précipité. Précipité. Aucun trouble, même après 12 heures. Précipité. Ici encore l'acide sulfurique provoque un trouble montrant une précipitation incomplète.
5 5 5 5 5 5 5 5 5	Trouble d'abord léger. Après 12 heures, faible précipité. Précipité abondant immédiat. Liqueur incolore. Trouble suivi, après 12 heures, d'un précipité très faible. Précipité abondant. Aucun précipité. Après 12 heures, trouble. Précipité immédiat. L'acide sulfurique trouble le filtrat. Rien, même après 12 heures. Précipité. Aucun trouble, même après 12 heures. Précipité. L'acide sulfurique dans le filtrat montre encore une précipitation incomplète.
1 1 1,5 1,5	Aucun précipité. Précipité. Liqueur incolore. Précipitation complétée par 2 gouttes de chromate. Le filtrat donne un trouble avec l'acide sulfurique 2N. Aucun précipité. Précipité. La précipitation ici encore est incomplète.

Précipitation des chlorures de baryum et de strontium par le chrom

Tampon : } solution
 } soude

Sol. N BaCl ₂ , 2H ₂ O cm ³	Sol. N SrCl ₂ , 6H ₂ O cm ³	H ₂ O cm ³	TAMPON		
			Glycocolle cm ³	NaOH N/10 cm ³	p H
0	5	0	9,5	0,5	8,575
5	0	0	9,5	0,5	8,575
0	4	1	9,5	0,5	8,575
4	0	1	9,5	0,5	8,575
0	3	2	9,5	0,5	8,575
3	0	2	9,5	0,5	8,575
0	2	3	9,5	0,5	8,575
2	0	3	9,5	0,5	8,575
0	1	4	9,5	0,5	8,575
1	0	4	9,5	0,5	8,575
0	5	0	9	1	8,93
5	0	0	9	1	8,93
0	4	1	9	1	8,93
4	0	1	9	1	8,93
0	3	2	9	1	8,93
3	0	2	9	1	8,93
0	2	3	9	1	8,93
2	0	3	9	1	8,93
0	1	4	9	1	8,93
1	0	4	9	1	8,93
0	5	0	8	2	9,36
5	0	0	8	2	9,36
0	4	1	8	2	9,36
4	0	1	8	2	9,36
0	3	2	8	2	9,36
3	0	2	8	2	9,36
0	2	3	8	2	9,36
2	0	3	8	2	9,36
0	1	4	8	2	9,36
1	0	4	8	2	9,36

ate de potassium, en présence de glycolle (température 15° C)

de glycolle.

N
10

K ² CrO ₄ (N) cm3	OBSERVATIONS
5	Trouble immédiat ; précipité abondant et rapide.
5	Précipité très abondant.
5	Précipitation lente. Après 6 heures, précipité.
5	Précipité abondant.
5	Trouble après 15 minutes. Après 6 heures, léger précipité.
5	Précipité.
5	Trouble qui demeure après 6 heures.
5	Précipité.
5	Léger louche s'accroissant peu après 6 heures.
5	Précipité.
5	Trouble, qui, après 6 heures, s'est transformé en précipité.
5	Précipité immédiat se tassant rapidement. Liqueur incolore.
5	Léger trouble qui s'est accru après 6 heures.
5	Précipité abondant. La liqueur filtrée ne donne rien à chaud avec l'acide sulfurique 2N.
5	Louche. Trouble léger après 6 heures.
5	Précipité. Le filtrat jaune ne précipite pas par les ions SO ⁴ =.
5	Aucun trouble, même après repos.
5	Précipité. Le filtrat ne donne rien par l'acide sulfurique.
5	Aucun trouble, même après 6 heures.
5	Précipité se séparant rapidement. Précipitation totale (SO ⁴ =).
5	Trouble immédiat. Après 6 heures, précipité.
5	Précipité immédiat se développant rapidement. Liqueur incolore.
5	Trouble suivi, après 6 heures, d'un très léger précipité.
5	Précipité immédiat. Liqueur jaune pâle.
5	Trouble. Après 6 heures, faible amorce de précipitation.
5	Précipité. Liqueur or.
5	Très léger louche. Trouble après 6 heures.
5	Précipité.
5	Aucun trouble, même après 6 heures.
5	Précipité.

L'acétate d'ammonium ne convient nullement. Le borate de sodium donne de meilleurs résultats, mais il faut tenir compte du fait que les cations alcalino-terreux réagissent sur les ions borique, d'où modification du tampon. D'ailleurs, avec l'un ou l'autre de ces deux tampons, la précipitation du baryum n'est pas totale.

Le tampon au glycolle fournit des résultats beaucoup plus précieux et, pour le pH 8,93, la précipitation du baryum est absolument complète, alors que celle du strontium n'est même pas amorcée ; celle-ci commence à apparaître pour pH 8,575.

Nous tenons à faire remarquer que ces déterminations ne sont vraies que si le tampon n'est pas débordé, c'est-à-dire si l'on emploie un excès de ce dernier par rapport aux réactifs, soit : 1 cm³ de solution N des chlorures de baryum et de strontium, le volume du tampon étant de 10.

Il est vrai que pour pH : 8.575, la précipitation du chromate de strontium ne fait que commencer. Cela est dû à la grande solubilité de ce sel dans l'eau. Mais si l'on ajoute un demi-volume d'alcool à 95°, on voit immédiatement le précipité se rassembler rapidement en grosses masses.

Nous avons vérifié que dans les dernières conditions précisées, aussi bien pour le baryum que pour le strontium, la précipitation était complète. En effet, les liqueurs surnageantes, débarrassées du chromate en excès par réduction et insolubilisation sous la forme d'hydrate de chrome, ne donnent aucun précipité par addition d'acide sulfurique pour le baryum, et par addition de carbonate d'ammonium pour le strontium.

Quant au calcium, il ne nous a pas été possible d'atteindre son seuil de précipitation. Mais pour le

pH : 8,575, l'addition d'un volume d'alcool à 95° amène la précipitation du chromate de calcium. Il y aurait là, à la rigueur, un moyen d'isoler ces trois cations les uns des autres.

B. - Réactions de double décomposition

L'acide sulfurique et les sulfates alcalins produisent dans les solutions des sels d'alcalino-terreux des précipités de sulfates alcalino-terreux dont l'insolubilité augmente du sulfate de calcium au sulfate de baryum. A +18°, un litre d'eau dissout :

0,0025 gr. de sulfate de baryum ;

0,114 gr. de sulfate de strontium ;

2,070 gr. de sulfate de calcium.

Cette solubilité décroît lorsque croît la température. Le sulfate de baryum peut être considéré comme pratiquement insoluble. La solubilité des deux autres sulfates diminue par adjonction d'alcool fort, par suite d'une moindre ionisation dans le mélange hydro-alcoolique.

A cause de ces solubilités fort différentes, on voit qu'une solution saturée de gypse précipitera les cations Ba^{++} et Sr^{++} ; qu'une solution saturée de sulfate de strontium précipitera le cation Ba^{++} .

La concentration de ces liqueurs, bien que très faible, est néanmoins encore suffisante pour que soit atteint le produit de solubilité du sulfate de baryum.

Il en résulte donc que l'ion $SO_4^{4=}$ convient très bien pour précipiter les cations alcalino-terreux, à la condition cependant d'éviter soigneusement un excès d'acide sulfurique ou de sel, chlorure ou nitrate alcalin, qui augmenterait la solubilité des sulfates alcalino-terreux.

Le sulfate de strontium mis en digestion avec un carbonate alcalin se transforme complètement en carbonate de strontium. Cette réaction, comme toutes les réactions d'équilibre, est réversible. Il est donc possible de prévoir l'existence entre les ions $\text{SO}_4^{4=}$ et $\text{CO}_3^{3=}$ d'un certain rapport pour lequel la transformation n'a pas lieu. Cet équilibre est atteint lorsque les deux sels peu solubles se dissolvent simultanément dans l'eau.

Considérons en effet les produits de solubilité des deux sels. On a :

$$\begin{aligned} (\text{Sr}++) \cdot (\text{SO}_4^{4=}) &= k \cdot (\text{SrSO}_4) = K \\ (\text{Sr}++) \cdot (\text{CO}_3^{3=}) &= k_1 \cdot (\text{SrCO}_3) = K_1 \end{aligned}$$

Les ions $\text{Sr}++$ sont en égales quantités dans les deux solutions ; il faut donc que les ions $\text{SO}_4^{4=}$ et $\text{CO}_3^{3=}$ soient eux-mêmes dans le rapport de leurs produits de solubilités :

$$\frac{(\text{SO}_4^{4=})}{(\text{CO}_3^{3=})} = \frac{K}{K_1}$$

Si, sur du sulfate de strontium solide, on fait agir du carbonate de sodium solide, ce dernier se transforme en carbonate de strontium jusqu'à ce que soit atteint le rapport critique des deux ions. Or, le sulfate de strontium est un peu plus soluble que le carbonate correspondant ; la réaction de transformation s'accomplira donc facilement ; il faudrait un grand excès de sulfate pour que se produise l'équilibre.

Pour le baryum, au contraire, les solubilités du sulfate et du carbonate sont très voisines et par conséquent sont aussi très rapprochées les proportions des deux sels solubles dans l'état d'équilibre.

De ces faits, il résulte qu'une solution renfermant à peu près les mêmes équivalents de carbonate et de sulfate solubles, n'a aucune action sur le sulfate de baryum tandis qu'elle transforme facilement le sulfate de strontium en carbonate que l'on pourra ensuite dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Or cet état d'équilibre est évidemment sous la dépendance de la température et, pendant le refroidissement, la réaction inverse se produit. C'est ainsi que MEYERHOFFER (144), RAMMANN et SALLINGER (145), PAWLOW (146), BASCHILOW et SSOBOLEW (147), TAMMANN et GARRE (148), étudiant l'action du carbonate de potassium sur le sulfate de baryum, ont constaté que l'équation :



atteignait un équilibre : à ce moment les deux sels de baryum existent à l'état de phase solide et le précipité contient de 90 à 95 pour 100 de carbonate de baryum. Il en résulte donc, que si l'on traite le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique, le carbonate de baryum se transformera en chlorure de baryum soluble et faussera les résultats.

Si l'on opère avec un mélange de carbonate et de sulfate alcalins, il est évident que la présence des ions $\text{SO}_4^{=}$ agissant par action de masse aura tendance à reprécipiter le baryum sous forme de sulfate insoluble. Mais nous nous trouvons ici en présence d'un excès de sulfate alcalin. Nous savons que le sulfate de baryum est d'autant plus soluble que la concentration en ces sels alcalins est plus élevée : il y a donc là une cause d'erreur.

Le problème se complique encore parce qu'on est obligé d'opérer en milieu aqueux et que les réactions inverses ne manquent pas de se produire à mesure

que la dilution augmente. De fait, nos expériences nous ont démontré l'exactitude de notre théorie.

Nous avons, en effet, traité à l'ébullition du sulfate de baryum précipité par des solutions équimoléculaires de sulfate de potassium et de carbonate de potassium et nous avons constaté que les filtrats, après traitement par l'acide chlorhydrique, renfermaient toujours du baryum.

Inversement, en traitant du sulfate de strontium par des solutions de même composition, nous avons constaté qu'une certaine quantité de strontium demeurerait à l'état de sulfate.



Troisième Partie

CHAPITRE I

Etude critique des méthodes

Les critiques que l'on peut adresser aux méthodes proposées sont, d'une part, des critiques à priori et, d'autre part, des critiques d'ordre expérimental.

A. - Méthodes du type FRESSENIUS

Avant toute chose, il convient de remarquer que FRESSENIUS avait imaginé une méthode basée sur l'expérience et sur le bon sens. Que, dans la technique proposée par ce savant, il y ait certaines erreurs, cela est indiscutable ; mais, ce qui ne saurait être mis en doute, c'est que, parmi ses successeurs, tous ceux qui ont voulu le corriger ont précisément emprunté à sa méthode ce qu'il y avait de mauvais, et que les prétendues améliorations apportées n'ont été en réalité qu'une accumulation de nouvelles causes d'erreurs.

A la lecture attentive des mémoires de FRESSENIUS, on s'aperçoit que ce chimiste a pressenti le point faible de sa méthode. En effet, il s'est rendu compte que la précipitation du baryum sous la forme de chromate de baryum était incomplète : aussi le voit-on essayer tantôt le chromate neutre de potassium, tantôt le bichromate d'ammonium, tantôt le chromate légèrement acide, tout en reconnaissant d'ailleurs très nettement que la précipitation est incomplète, que du strontium est entraîné, et essayant de corriger son procédé par de nouvelles dissolutions et reprécipita-

tions sans cependant jamais arriver à une séparation intégrale.

Il est fort regrettable que ses imitateurs, dans leur désir d'inventer quelque chose de nouveau, n'aient fait preuve d'une honnêteté semblable. Certains de ces auteurs n'ont pas craint, en effet, de démarquer le savant chimiste allemand, sans même le citer.

Dans la méthode de FRESSENIUS, l'extraction du nitrate de calcium au moyen d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther anhydre qui laisse indissous les deux autres nitrates, est parfaite. Sans doute, on pourrait craindre que dans un mélange de ces trois sels, et à cause des solubilités qui se trouvent parfois contrariées ou augmentées, l'alcool éther n'enlève une certaine proportion des autres nitrates, tout au moins de celui de strontium. Mais, comme nous l'avons montré plus haut dans nos expériences (tableau IV), cette perspective n'est pas à envisager.

La précaution à prendre, comme l'avait du reste indiqué FRESSENIUS, sera d'opérer sur des sels parfaitement anhydres et non décomposés. Or, la température de 160° convient parfaitement pour atteindre ce but. Une autre précaution consistera dans le lavage du résidu insoluble par le mélange éthéro-alcoolique. Enfin, une troisième précaution résidera dans le fait d'opérer en vase clos afin d'éviter d'une part l'évaporation de l'éther, et d'autre part la condensation de l'humidité atmosphérique.

La deuxième partie de la méthode a moins de valeur. Les chlorures de baryum et de strontium sont en effet dissous dans l'eau et amenés à un volume de 300 cm³ environ pour 1 gramme de mélange. Pourquoi l'auteur a-t-il choisi cet énorme volume, et pour-

quoi n'indique-t-il pas les motifs qui l'ont déterminé à ce choix ?

Quoi qu'il en soit, et dans toutes ses expériences, FRESSENIUS additionne le liquide de 6 gouttes d'acide acétique, lui communiquant ainsi un pH nettement acide. Dans cette solution, on ajoute alors, en vue de précipiter le baryum et jusqu'à obtention d'une coloration nettement jaune, tantôt du chromate de potassium, tantôt du chromate d'ammonium à réaction acide. A l'honneur de l'auteur, il convient de souligner que la précipitation est effectuée à chaud.

Cependant FRESSENIUS reconnaît que dans ces conditions la précipitation est faussée par du strontium entraîné. Pour corriger cette défectuosité, il a recours à une double précipitation en utilisant cette fois une solution d'acétate d'ammonium à 31 pour 100.

Les observations de FRESSENIUS sont parfaitement exactes. Nous avons en effet montré précédemment que le seuil de précipitation du chromate de baryum était situé à un pH plus alcalin que celui du chromate de strontium. Donc rien d'étonnant à voir le chromate de baryum souillé de chromate de strontium.

D'autre part, nous avons montré que le chromate de baryum était loin d'être insoluble en milieu aqueux, encore moins en présence d'acide acétique. L'emploi ultérieur d'acétate d'ammonium à une concentration aussi élevée n'améliore nullement les choses.

Il est évident que FRESSENIUS, en spécifiant nettement que l'adjonction de chromate alcalin devait se poursuivre jusqu'à coloration jaune, était tout à fait dans l'esprit de la loi de GULDBERG et WAAGE, mais, par ailleurs, en employant ces sels alcalins, cet

acide et une pareille dilution, il équilibrait plus ou moins heureusement l'effet recherché.

Enfin, la pesée du baryum sous la forme de chromate recueilli sur filtre ou sur creuset de GOOCH, n'est pas le procédé de choix. Lors de la calcination, une partie plus ou moins considérable du chromate est transformée en oxyde vert de chrome, et cela par des phénomènes de réduction que l'on ne saurait éviter malgré toutes les précautions prises : matières organiques des filtres, poussières atmosphériques.

Quant aux remèdes apportés à cette cause d'erreur (calcination prolongée ou imbibition du précipité par de l'eau oxygénée ammoniacale en vue de réoxyder le sel de chrome), ils ne présentent qu'un palliatif plus ou moins heureux, et, dans tous les cas, on ne peut atteindre par ces moyens que des résultats approchés.

Pour étayer ces critiques, il était indispensable d'expérimenter la méthode. Dans une première opération, nous avons déterminé la précipitation du baryum sous la forme de chromate en nous plaçant exactement dans les conditions spécifiées par FRESSENIUS. Un gramme de chlorure de baryum bihydraté est dissous dans 300 cm³ d'eau distillée. On porte au bain-marie bouillant jusqu'à équilibre de température ; on ajoute alors 6 gouttes d'acide acétique ($d = 1,065$), puis, goutte à goutte, une solution de chromate d'ammonium à 10 pour 100 présentant une réaction légèrement acide, préparé suivant la technique de FRESSENIUS. Il se produit un précipité jaune pâle restant en suspension. On poursuit l'addition de chromate jusqu'à coloration nettement jaune de la liqueur. On maintient au bain-marie pendant un quart d'heure ; on laisse reposer douze heures et, au bout de ce temps, on recueille le précipité sur un

filtre Berzélius. Le précipité est lavé avec de l'eau distillée colorée jaune par le chromate d'ammonium.

Le filtrat, auquel on a réuni les eaux de lavage, est rendu acide par adjonction d'acide chlorhydrique, puis additionné d'alcool éthylique. On chauffe légèrement ; la réduction s'opère rapidement. On porte alors à l'ébullition pour chasser l'excès d'alcool et l'aldéhyde, et, tout en maintenant l'ébullition, on précipite l'hydrate de chrome par l'ammoniaque. On filtre, on lave le précipité par de l'eau distillée. Ces liqueurs réunies sont portées à l'ébullition et on fait tomber goutte à goutte une solution 2N d'acide sulfurique. Dans toutes nos expériences, nous avons obtenu immédiatement un précipité caractéristique, chatoyant, de sulfate de baryum.

Dans trois opérations, nous avons pesé après calcination le sulfate de baryum ainsi formé, et nous avons trouvé les poids suivants :

0,0699 gramme, 0,0700 gramme, 0,0698 gramme.

Il en résulte que la précipitation du chromate de baryum, dans les conditions proposées par FRESENIUS, est loin d'être complète, et si cet auteur a trouvé des chiffres qu'il dit satisfaisants, cela est dû simplement à l'entraînement simultané de chromate de strontium dans le premier précipité et de chromate de baryum dans le filtrat, l'un compensant approximativement l'autre.

Etant donné, comme l'ont montré nos expériences précédentes, que du chromate passe dans le filtrat, nous avons jugé inutile de poursuivre les expériences de FRESENIUS qui ne pouvaient nous conduire à une séparation rigoureuse.

A toutes les autres méthodes du type FRESENIUS nous reprochons leur imprécision et leur imperfection. Tous les auteurs précipitent le chromate de ba-

ryum en milieu acide, soit qu'ils emploient un bichromate alcalin (potassium ou ammonium) comme BAUBIGNY, SKRABAL et NEUSTADTL, KOLTHOFF, soit qu'ils emploient ces mêmes bichromates en milieu acétique, comme ROBIN, CARON et RAQUET, BIRN-BRAUER, VAN DER HORN VAN DEN BOS.

Dans certains de ces mémoires, on note des anomalies choquantes : c'est ainsi que BAUBIGNY lave le précipité des carbonates alcalino-terreux avec du chlorure d'ammonium, alors que ce traitement a pour conséquence de solubiliser en partie ces carbonates, en vertu de la loi d'action de masse (en contradiction flagrante avec les expériences de CANTONI et GOGUELIA).

Ce même auteur affirme que le chromate de baryum est insoluble dans l'acide chromique et dans l'acide acétique dilué !! Il écrit encore que la précipitation du strontium par l'acide sulfurique donne un sulfate de strontium coloré en jaune par du chromate de strontium ! En réalité, le sulfate de strontium est incomplètement précipité, mélangé à du sulfate de baryum, et le prétendu chromate de strontium résulte en somme d'un simple phénomène d'adsorption des ions chromiques par les précipités de sulfates.

BAUBIGNY précipite ensuite le calcium « et ce qui reste de strontium »... procédé surprenant qui ne peut prétendre vraiment à une séparation.

ROBIN commet la même erreur initiale dans la réaction du milieu et dans le choix du réactif de précipitation. L'auteur ayant probablement remarqué que le chromate de baryum chauffé se décomposait en partie en oxyde de chrome, a cru pouvoir tourner la difficulté en recueillant le précipité sur un filtre et en séchant à 100°-110°. Or, tous les au-

teurs sont d'accord pour reconnaître qu'à cette température, le chromate de baryum retient énergiquement de l'eau fixée sur ses molécules, phénomène physique d'ailleurs fort courant en Chimie Analytique.

La précipitation du strontium par le sulfate d'ammonium se heurte à deux contradictions. D'une part, le sulfate de strontium est loin d'être insoluble dans l'eau, et d'autre part, en présence de beaucoup de calcium, il y a précipitation du sulfate de calcium. D'autre part encore, dans le filtrat, l'oxalate d'ammonium précipite aussi bien du strontium que du calcium.

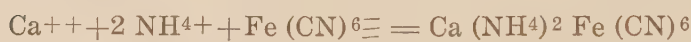
SKRABAL et NEUSTADTL persistent dans l'erreur commune et l'augmentent encore par lavage du précipité de chromate de baryum au moyen d'une solution d'acétate d'ammonium. Le résultat de cette opération sera une dissolution partielle du chromate de baryum. L'erreur est renouvelée par une double précipitation à l'issue de laquelle les auteurs répètent le lavage à l'acétate d'ammonium. On retrouve la pesée défectueuse du chromate de baryum précédée d'une calcination en présence du filtre.

CARON et RAQUET ont emprunté à FRESSENIUS et à BAUBIGNY : s'ils ont cité le premier, ils ont totalement oublié le second. Chose singulière, ces auteurs ont trouvé que l'acide acétique, « loin d'être nuisible, « favorise la séparation du baryum d'avec le strontium ». Or, nos expériences, ainsi que celles de nos prédécesseurs, ont démontré de façon péremptoire que le chromate de baryum présentait une notable solubilité dans l'acide acétique. Imbus de leur préjugé, CARON et RAQUET effectuent la précipitation par « le chromate d'ammonium acétique », cherchant

encore à augmenter la concentration en ions hydrogène, si favorable à leur point de vue !

La précipitation du strontium dans les conditions précisées en présence d'alcool et d'ammoniaque, serait correcte si fatalement, par suite de la précipitation précédente défectueuse, le baryum n'était pas passé en partie dans la solution.

Quant à la séparation du calcium sous forme de ferrocyanure double de potassium et de calcium, elle est sujette à caution. En effet, les sels de calcium, en solution neutre, ammoniacale ou acétique, sont précipités par le ferrocyanure de potassium ou d'ammonium [BAUBIGNY (3), FLANDERS (142)], en présence de sels ammoniacaux, conformément à l'équation suivante :



Il se forme donc un précipité de ferrocyanure d'ammonium et de calcium blanc cristallin, mais si la précipitation est effectuée par le ferrocyanure de potassium en présence de sels ammoniacaux, on obtient des ferrocyanures complexes, de solubilités variables selon leur composition. Il convient également de remarquer que le strontium précipite légèrement et que le baryum en solution concentrée donne un trouble.

De toute nécessité il faut employer du ferrocyanure d'ammonium très pur que l'on prépare de la façon suivante : 14 grammes de ferrocyanure de potassium pur sont dissous dans 100 cm³ d'eau. On ajoute alors, par petites portions et en refroidissant, de l'acide chlorhydrique concentré. Il se forme un précipité de cristaux blancs constitués par de l'acide ferrocyanhydrique. Ce précipité est recueilli, essoré, lavé avec un peu d'alcool et d'éther, puis finalement dissous dans l'alcool. La liqueur est placée

dans de la glace et on y fait arriver un courant de gaz ammoniac. Le ferrocyanure d'ammonium précipite en cristaux blancs. On essore, on lave à l'alcool glacé et à l'éther, puis on dissout dans de l'eau distillée et on enferme dans des flacons bruns bien bouchés. Avec ce réactif, la précipitation du calcium est totale, mais il ne peut être employé en présence de strontium.

Cette réaction est valable à la condition d'opérer dans des milieux alcooliques purs, mais non dans des liqueurs hydroalcooliques dans le genre de celles auxquelles aboutissent CARON et RAQUET.

Dans la méthode proposée par BIRNBRAUER, nous ne pouvons retenir que l'application du principe proposé par FRESENIUS, à savoir l'extraction du nitrate de calcium par l'alcool éther. L'autre partie de la méthode réédite les erreurs déjà signalées.

Les séparations proposées par VAN DER HORN VAN DEN BOS, BROWNING et BLUMENTHAL ne présentent aucune consistance. Le premier emploie pour la précipitation le bichromate de potassium et s'étonne de voir du chromate de strontium souiller le chromate de baryum.

Les seconds, pour une raison incompréhensible, précipitent les alcalino-terreux sous forme de sulfates, par le sulfate d'ammonium en milieu acétate d'ammonium, alors que MARDEN (143) a montré la solubilité des sulfates alcalino-terreux dans l'acétate d'ammonium. Ils retombent de plus dans les erreurs précédentes pour la précipitation du baryum, et compliquent encore le problème en essayant de séparer les nitrates de strontium et de calcium au moyen de l'alcool amylique, alors que nous avons montré précisément l'impossibilité matérielle de cette discrimination.

KOLTHOFF emploie acide acétique, acétate de sodium, bichromate de potassium, mais avoue que, dans ces conditions, la séparation est illusoire, tout en n'indiquant pas la solution du problème.

En somme, de toutes ces méthodes, une seule subsiste, celle de FRESSENIUS, exacte pour la séparation du calcium, inexacte pour la séparation du strontium et du baryum. Tous ceux qui ont voulu modifier l'œuvre de FRESSENIUS n'ont fait que compliquer la difficulté et multiplier les erreurs.

B. - Méthodes du type ROSE

Ces méthodes sont fondées sur la réaction de double décomposition que nous avons étudiée plus haut.

Comme nous l'avons montré, la réaction est complexe et réversible. Il en résulte que l'on ne saurait obtenir ainsi une séparation complète des trois alcalino-terreux et que l'on ne peut même fixer l'approximation de la réaction puisqu'elle est essentiellement fonction des proportions respectives des sels en présence.

ROSE avait d'ailleurs très bien entrevu ces objections puisqu'il indique lui-même les modifications qu'il convient d'apporter dans chaque cas particulier.

Il y a dans son travail des remarques très judicieuses sur l'emploi des différents sels alcalins et des conditions dans lesquelles il convient de les utiliser. Il reconnaît les imperfections de sa méthode et précise même le taux et le sens des erreurs qui sont en concordance parfaite avec les lois de dissociation et d'action de masse.

La méthode convient pour une séparation approchée, mais ne saurait être recommandée lors d'un dosage rigoureux.

Chose curieuse, si FRESSENIUS séparait parfaitement le calcium et imparfaitement les deux autres cations, ROSE, au contraire, isole correctement le baryum, mais la séparation pêche quant au strontium et au calcium.

A.-G. PATTERSON édifie une technique soit-disant nouvelle, mais qui, en réalité, emprunte d'une part à ROSE, d'autre part à SIDERSKY. L'auteur n'indique nullement ses sources.

Elle précipite les alcalino-terreux par un mélange de sulfate et de carbonate d'ammonium à la température de l'ébullition, affirmant que, dans ces conditions, seul le baryum est transformé en sulfate. Cependant, si cette chimiste avait lu les mémoires de ROSE, elle aurait évité l'emploi de ces deux sels ammoniacaux. Elle aurait vu, qu'en l'occurrence, elle créait un milieu essentiellement défavorable et qu'elle allait à l'encontre et des lois de la Chimie et du but poursuivi. Il en résulte que la séparation du baryum est fatalement incomplète, ce que confirme d'ailleurs l'expérience.

Quant à la deuxième partie de la méthode qui se propose de séparer le strontium du calcium, elle est loin de résoudre le problème aussi facilement que l'espère l'auteur. En effet, à la température de 18°, les solubilités des carbonates et oxalates de strontium et de calcium pour 100 grammes d'eau sont les suivantes :

	Sr	Ca
C ² O ⁴	4,6 . 10 ⁻³	6,1 . 10 ⁻⁴
CO ³	1,1 . 10 ⁻³	1,3 . 10 ⁻³

Il est bien évident que l'oxalate de calcium est beaucoup moins soluble que le carbonate de calcium, mais pour le strontium les solubilités des deux sels sont trop voisines pour qu'on puisse espérer réaliser la transformation complète du sel en carbonate à l'exclusion de toute trace d'oxalate. Et de fait, c'est ce qui se produit dans la pratique.

Si l'on fait bouillir une solution de chlorure de strontium avec un mélange d'oxalate et de carbonate d'ammonium, on constate que le strontium est précipité à la fois sous la forme de carbonate et d'oxalate. Il ne faut pas oublier non plus que l'oxalate de strontium est notablement soluble dans les sels ammoniacaux, et qu'il est fort peu soluble dans l'acide acétique.

Si donc, on opère suivant les règles prescrites par A.-G. PATTERSON, d'une part la précipitation du strontium ne sera pas complète à cause de la présence des sels ammoniacaux, d'autre part, une partie de ce strontium, plus ou moins considérable, passera à l'état d'oxalate, demeurera insoluble dans l'acide acétique et sera comptée pour du calcium.

C. - Méthode EBLER

Nous avons montré que le chlorure de baryum n'était pas totalement insoluble dans l'acide chlorhydrique. De ce fait, le procédé proposé par EBLER se trouve en défaut. Le chlorure de strontium ne présente d'ailleurs pas une solubilité remarquable dans ce milieu chlorhydrique.

Le correctif apporté par GOOCH et SODERMAN, c'est-à-dire l'emploi d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'éther, n'améliore nullement la séparation. Nos expériences précédemment relatées appuient cette affirmation.

D. - Méthode POLONOVSKI

Cette méthode est basée sur les faits suivants : le thiosulfate de baryum, en milieu alcoolique, est considéré comme sensiblement insoluble, tandis que les thiosulfates de strontium et de calcium sont solubles. Le sulfite de strontium, en milieu alcoolique, est excessivement peu soluble, à l'inverse du sulfite de calcium.

POLONOVSKI précipite donc tout d'abord le baryum par le thiosulfate de sodium en solution dans l'alcool à 30°. Nous avons vu précédemment que, dans des conditions fort voisines de concentration alcoolique, la précipitation du baryum était incomplète.

L'auteur s'est très bien rendu compte de ces faits et y pallie en achevant la précipitation du baryum au moyen d'une solution de sulfate de potassium. Pour éviter la précipitation du strontium, il emploie un volume de liqueur suffisant pour ne pas dépasser le coefficient de solubilité du sulfate de strontium.

Il est évident que cette double précipitation est un gros inconvénient. Le précipité de thiosulfate de baryum retient évidemment dans sa masse une certaine quantité des deux autres alcalino-terreux.

Quant à la précipitation du strontium par le sulfite, elle n'est pas non plus complète.

De ces faits, il résulte une certaine indétermination dans l'évaluation de chacun des alcalino-terreux. POLONOVSKI corrige ces erreurs en établissant des formules empiriques qui conviennent peut-être dans certains cas, mais qui théoriquement ne satisfont pas l'esprit, et ne peuvent s'appliquer à toutes les éventualités.

La méthode possède le grand mérite d'être nouvelle, mais les réactifs employés sont d'une conservation difficile.

Il apparaît que l'emploi du sulfite pour séparer le strontium du calcium est un heureux perfectionnement, mais tout compte fait, nous pensons qu'il eût été plus rationnel de séparer d'abord le calcium sous forme de nitrate par dissolution dans l'alcool-éther, et sur le résidu insoluble d'appliquer la méthode au sulfite, sans passer par le thiosulfate.

E. - Méthodes diverses

Les procédés recommandés par DUPASQUIER, STANLEY et BENEDICT, KLING et Mlle TEODOSSIU ne présentent qu'un intérêt purement documentaire. De l'aveu même des auteurs, ces méthodes sont imparfaites.

F. - Séparation du baryum et du strontium

BROWNING utilise dans ce but l'alcool amylique agissant sur les bromures. L'emploi de cet agent présente de gros inconvénients. D'autre part, la séparation est loin d'être totale, l'auteur lui-même le reconnaît.

SZEBELLEDY remplace l'alcool amylique par l'alcool isobutylique. Etant donné que les résultats ainsi obtenus ne sont pas conformes à ceux espérés, l'auteur introduit des termes correctifs. Cela seul suffit pour faire éliminer cette méthode.

Dans une deuxième méthode, SZEBELLEDY fait intervenir le procédé au chromate en réalisant toutes les conditions favorables à la solubilisation du chromate de baryum qu'il a l'intention de précipiter.

G. - Séparation du baryum et du calcium

MAR s'adresse à la méthode d'EBLER, c'est-à-dire à l'acide chlorhydrique concentré pour insolubiliser le chlorure de baryum.

Nous avons montré que ce procédé était incorrect, ce que l'auteur reconnaît lui-même.

Ce qui est fort curieux dans ce mémoire, c'est que MAR étudie d'une part la solubilité du chlorure de baryum à deux molécules d'eau, et d'autre part celle du chlorure de calcium anhydre, conditions qu'il serait impossible de réaliser expérimentalement, lorsque dans une analyse les deux sels se trouvent en présence.

Il s'adresse ensuite à l'acide chlorhydrique et l'éther, sans être plus heureux.

BROWNING revient à l'alcool amylique pour séparer les nitrates. Notre précédente étude montre que les résultats sont loin d'être satisfaisants.

La méthode de séparation de STREBINGER mérite d'être prise en considération, non pas par sa nouveauté puisqu'en somme l'auteur retourne au procédé FRESSENIUS, mais par les remarques fort judicieuses formulées au sujet de la pesée du baryum sous forme de chromate.

Il signale en effet que les résultats obtenus sont beaucoup trop élevés et qu'il convient de transformer le chromate en sel de chrome par réduction et de précipiter ensuite le baryum à l'état de sulfate. Nos expériences précédentes ont montré l'exactitude de cette observation.

H. - Séparation du strontium et du calcium

FRESSENIUS expose l'extraction du nitrate de calcium par l'alcool-éther, ce qui donne, nous l'avons déjà signalé, d'excellents résultats.

Le même auteur précise que l'application du procédé de ROSE (traitement des sulfates par le sulfate d'ammonium) conduit à des chiffres inexacts. Sur ce point, nous sommes entièrement d'accord avec FRESSENIUS.

Il examine ensuite la méthode de FLEISCHER et de SIDERSKY qui ne lui donnent pas non plus satisfaction.

Pour des raisons déjà indiquées, nous laisserons de côté la méthode de BROWNING, d'ailleurs nullement recommandable.

Des autres procédés, nous retiendrons seulement celui de HINDS, qui insolubilise le strontium sous la forme de sulfite, le sulfite de calcium étant relativement soluble. Nous nous sommes suffisamment étendus sur ce procédé à propos de la méthode POLONOVSKI pour ne pas y revenir.

CHAPITRE II

Méthode proposée

Des critiques précédentes, il ressort qu'aucune de ces méthodes, prise dans son intégralité, ne conduit à des résultats exacts. La chose se conçoit, à cause de l'homogénéité du groupe alcalino-terreux. Si l'on arrive très bien à isoler l'un des cations extrêmes de ce groupe, il est fort difficile de séparer les deux autres. Ainsi on pourra éliminer très facilement le calcium, mais la séparation du baryum et du strontium devient très pénible. Inversement, on précipitera aisément le baryum, mais alors la difficulté réside dans la séparation du calcium et du strontium.

Le strontium qui se trouve encadré par les deux autres alcalino-terreux, se rapproche par certaines de ses propriétés tantôt de l'un, tantôt de l'autre ; c'est évidemment cet élément intermédiaire qui complique le problème.

Certaines méthodes présentent des points excellents, soit dans un sens, soit dans un autre, et il pourrait être intéressant d'emprunter à l'une ou à l'autre ses éléments les meilleurs pour former un ensemble cohérent présentant le maximum d'exactitude.

Un premier fait est indiscutable : le nitrate de calcium présente une très grande solubilité dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre. Les nitrates de strontium et de baryum sont parfaitement insolubles dans ce milieu.

L'emploi de ce mélange éthéro-alcoolique s'impose et ne présente nullement les inconvénients qu'on a voulu trop souvent lui attribuer. C'est là une méthode purement physique, par conséquent d'une application sûre et d'une réalisation facile. C'est donc à ce solvant que nous nous adresserons comme premier stade de notre séparation.

Et de fait, de nombreuses expériences, dont nous n'avons relaté que quelques-unes, nous ont donné toujours entière satisfaction, tant pour les résultats obtenus que pour la manipulation.

La seule précaution à prendre est de vérifier la pureté absolue des réactifs au point de vue de leur degré d'hydratation et du résidu qu'ils peuvent laisser par évaporation.

Pour cet épuisement, afin d'éviter toute évaporation et hydratation, nous avons toujours opéré dans des fioles d'ERLENMEYER bouchées à l'émeri.

En second lieu, il est possible dans un mélange de nitrates de baryum et de strontium, d'extraire totalement le second de ces sels au moyen d'alcool éthylique à 95° saturé de nitrate d'ammonium. La solubilité du nitrate de strontium a été indiquée précédemment, et si l'on se place dans les conditions ordinaires de l'analyse, c'est-à-dire en opérant sur 0,50 gr. de sel, on pourra d'un seul coup extraire tout le sel de strontium en employant au maximum 250 cm³ de solvant.

On pourrait avec plus de succès employer l'action dissolvante de l'alcool à 95° saturé de chlorure de sodium, qui enlève le chlorure de strontium et laisse le chlorure de baryum indissous. Mais ceci nécessite la transformation des nitrates en chlorures, opération relativement facile, mais qui complique évidemment un peu la manipulation.

En somme, par une méthode purement physique et par des pesées, on arrive fort bien à déterminer les trois alcalino-terreux sans autre complication.

En troisième lieu, nous avons montré qu'il était possible, dans un mélange de chlorures ou de nitrates de baryum et de strontium exactement neutre, de réaliser la précipitation intégrale du baryum à l'état de chromate, à l'exclusion de toute trace de chromate de strontium, mais à la condition formelle d'opérer non pas en milieu acide, comme l'affirmaient nos prédécesseurs, mais bien en milieu légèrement alcalin et à un pH 8,93.

Le tampon que nous avons trouvé le plus convenable est constitué par une solution de glycocolle et de soude : soit 9 cm³ de la solution de glycocolle, 1 cm³ de soude N/10.

On aura soin de vérifier l'exactitude de ce pH par la méthode des indicateurs colorés et en utilisant comme colorant la thymol sulfone phtaleïne.

Le glycocolle qu'on utilise doit répondre aux conditions suivantes : une solution de 2 grammes de cette substance dans 10 cm³ d'eau doit être limpide et ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum; elle ne doit produire qu'une très faible opalescence avec le nitrate d'argent.

Les cendres de 5 grammes de glycocolle ne doivent pas dépasser 2 milligrammes. L'azote dosé au Kjeldahl doit avoir pour valeur $18,67 \pm 0,1$ %.

La solution de glycocolle est constituée comme suit :

Glycocolle : 7,505 grs.

Chlorure de sodium : 5,85 grs.

Eau distillée q.s.p. 1.000.

Afin d'opérer dans les conditions optima, on dissout directement les nitrates dans la solution de tampon et on amène par addition de la même liqueur à 100 cm³. La précipitation s'effectue au moyen d'une solution N de chromate de potassium au bain-marie bouillant.

Dans des essais comparatifs, en opérant exactement sur les mêmes quantités de nitrate de baryum, nous avons, d'une part, porté le volume à 300 cm³ par addition d'eau suivie de 6 gouttes d'acide acétique et de chromate d'ammonium (formule FRESENIUS), d'autre part, nous avons dissous le sel dans 300 cm³ de tampon au glycocolle-soude et ajouté la solution de chromate de potassium. Les deux précipitations ont été effectuées au bain-marie bouillant. Dans les deux cas, les filtrats limpides, après réduction du chromate et précipitation du sel de chrome, ont été traités par l'acide sulfurique 2N. Dans le premier cas seulement, nous avons toujours obtenu un précipité très appréciable de sulfate de baryum, tandis que dans le deuxième cas nous n'avons jamais observé le moindre louche.

Par conséquent, nous sommes amenés à proposer la méthode suivante en vue de la séparation des cations alcalino-terreux : ces cations sont précipités suivant le mode habituel sous la forme de carbonates.

Le précipité recueilli sur un filtre, lavé, est alors dissous dans le minimum d'acide nitrique 2N. Cette solution est soigneusement évaporée au bain-marie jusqu'à siccité, maintenue à chaud encore vingt minutes afin de chasser l'excès d'acide nitrique, puis portée à l'étuve réglée à 160° pendant une heure ou deux jusqu'à poids constant. La masse est alors rapidement pulvérisée et placée immédiatement

dans un Erlenmeyer à l'émeri au contact de 100 cm³ (pour 2 à 3 grammes) d'un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique absolu et d'éther anhydre. On laisse en contact pendant deux heures en ayant soin d'agiter fréquemment, le mieux est de réaliser une agitation mécanique.

Au bout de ce temps, on filtre sur Berzélius, on lave le précipité à trois reprises avec 10 cm³ du même mélange éthero-alcoolique. La liqueur filtrée est placée par petites portions dans une capsule cylindrique fermant à l'émeri ; on laisse évaporer d'abord à l'air libre, puis au bain-marie. Lorsque la dessiccation est complète, on place à l'étuve à 160° et, après séjour suffisant, on pèse. On a ainsi le poids de nitrate de calcium.

Le résidu demeuré sur le filtre peut être examiné de deux façons différentes :

A. — Si le résidu est faible, inférieur à 0,50 gramme, on dissout dans le minimum d'eau, on évapore au bain-marie à sec et on met en contact avec 250 cm³ d'alcool à 95° saturé de nitrate d'ammonium. On laisse en contact pendant deux heures en pratiquant de fréquentes agitations. On filtre sur Berzélius, lave à trois reprises le résidu au moyen de 10 cm³ de la même solution alcoolique.

Dans ces liqueurs alcooliques réunies, on précipite le strontium au moyen d'une solution 2N d'acide sulfurique. On recueille le précipité sur Berzélius, lave à l'alcool à 70°, sèche, incinère au creuset de platine suivant les précautions habituelles et pèse le sulfate de strontium.

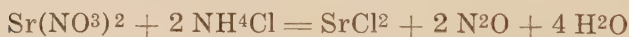
Quant au nitrate de baryum demeuré sur le filtre, on le dissout dans très peu d'eau et l'on peut alors soit évaporer directement, porter à 160° et peser sous forme de nitrate de baryum anhydre, soit dans

cette même solution précipiter par l'acide sulfurique et peser sous forme de sulfate de baryum.

On aurait pu également évaporer la liqueur alcoolique renfermant le nitrate de strontium et calciner ce qui aurait détruit le nitrate d'ammonium et transformé une partie tout au moins du nitrate de strontium en oxyde de strontium. En reprenant ce résidu par de l'acide nitrique 2N, il nous aurait suffi ensuite d'évaporer, sécher et peser.

Si le résidu est supérieur à 0,50 gramme, cas qui se présente d'ailleurs rarement en analyse (on a toujours intérêt à opérer sur de petites quantités), la solubilisation du nitrate de strontium nécessiterait un grand volume de solvant. On peut alors transformer les nitrates en chlorures, la solubilité du chlorure de strontium dans l'alcool à 95° saturé de chlorure de sodium étant beaucoup plus grande.

Pour faire cette opération, les nitrates obtenus précédemment sont dissous dans très peu d'eau, additionnés de chlorure d'ammonium, évaporés et calcinés : la transformation des nitrates en chlorures est complète.



Le résidu est mis en contact, dans les conditions précédemment indiquées pour les nitrates, soit avec un volume d'alcool absolu proportionné aux solubilités indiquées plus haut, soit avec une solution saturée de chlorure de sodium dans l'alcool à 95° (50 cm³ pour 1 gramme de chlorure).

On opérera ensuite comme précédemment et précipitera le strontium toujours sous forme de sulfate.

B. — Les nitrates de baryum et de strontium sont dissous directement sur le filtre au moyen d'une solution tampon constituée par 90 cm³ de la solu-

tion de glyocolle indiquée et 10 cm³ de soude N/10 (pH 8,93 vérifié au moyen des indicateurs colorés).

Dans la liqueur ainsi obtenue et portée au bain-marie bouillant, on ajoute, lorsque l'équilibre de température est réalisé, goutte à goutte une solution N de chromate de potassium, en ayant soin d'agiter continuellement. On continue cette adjonction de chromate jusqu'à obtention d'une liqueur colorée en jaune. On maintient au bain-marie pendant un quart d'heure. On retire et laisse refroidir. Le précipité de chromate de baryum se rassemble rapidement. La liqueur est décantée sur filtre Berzélius ; le précipité ainsi rassemblé est lavé à trois reprises au moyen de la solution de tampon additionnée de 1 cm³ de solution N de chromate de potassium pour 300 cm³ de la solution tampon. Le précipité est dissous dans de l'eau fortement chlorhydrique. La liqueur obtenue est additionnée de quelques centimètres cubes d'alcool, chauffée légèrement : le chromate est réduit.

On porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à départ complet d'alcool et d'aldéhyde acétique. Dans cette liqueur bouillante on ajoute alors goutte à goutte de l'ammoniaque pour éliminer le sel de chrome sous forme d'hydrate : il se forme un précipité floconneux, verdâtre, que l'on filtre bouillant. On lave ce précipité avec de l'eau chaude. On réunit les eaux de lavage au filtrat et on précipite à chaud le baryum sous forme de sulfate par addition d'acide sulfurique 2N.

Dans la liqueur séparée du chromate de baryum, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'alcool éthylique. On chauffe : le chromate est réduit comme précédemment, le sel de chrome précipité sous forme d'hydrate.

Le filtrat est coloré en rose violacé par un complexe qui s'est formé entre le glycocolle et le chrome. Ce complexe ne gêne d'ailleurs nullement pour précipiter le strontium. Bien mieux, la présence de ce complexe, loin d'être un inconvénient, présente l'avantage suivant : le précipité d'hydrate de chrome étant peu volumineux, il en résulte une diminution considérable des possibilités d'adsorption.

Ce filtrat, auquel on joint les eaux de lavage, est évaporé à faible volume (environ 30 cm³), on additionne de quelques gouttes d'acide sulfurique 2N, puis d'un égal volume d'alcool à 95°. Le sulfate de strontium se sépare, on le recueille et le pèse.

Nous avons vérifié que, dans les conditions indiquées, en opérant à l'ébullition et en maintenant cette ébullition pendant un certain temps, l'hydrate de chrome formé ne retenait pas par adsorption de sel de baryum ou de strontium, quand le lavage est bien conduit.

Dans la crainte d'une semblable éventualité, il suffirait, après la précipitation de l'hydrate de chrome (qui montre ainsi que tout le chromate est réduit), d'ajouter, sans séparer le précipité d'hydrate, l'acide sulfurique en quantité suffisante pour précipiter le baryum et dissoudre cet hydrate. Tout danger d'adsorption est ainsi éliminé, la présence de sulfate de chrome ne gênant nullement.

Dans le tableau suivant, nous relatons un certain nombre de nos expériences qui montrent l'exactitude de la méthode.

EN EXPERIENCE			RESULTATS					
Ba(NO ₃) ₂ N — cm ³	Sr(NO ₃) ₂ N — cm ³	Ca(NO ₃) ₂ N — cm ³	BaSO ₄		SrSO ₄		Ca(NO ₃) ₂	
			calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
Méthode alcool-éther, chromate de potassium (avec tampon)								
1	1	1	0,1167	0,1166	0,0918	0,0919	0,0820	0,0819
1	1	1	0,1167	0,1167	0,0918	0,0917	0,0820	0,0820
0,5	1	2	0,0583	0,0582	0,0918	0,0919	0,1640	0,1640
2	1	0,5	0,2334	0,2335	0,0918	0,0918	0,0410	0,0411
1	2	1	0,1167	0,1166	0,1836	0,1835	0,0820	0,0820
1	0,5	1	0,1167	0,1167	0,0459	0,0460	0,0820	0,0821
1	1	0,1	0,1167	0,1165	0,0918	0,0917	0,0082	0,0081
0,1	2	1	0,0116	0,0117	0,1836	0,1834	0,0820	0,0819
2	0,1	1	0,2334	0,2332	0,0092	0,0090	0,0820	0,0818
Méthode alcool-éther, alcool à 95° saturé de nitrate d'ammonium								
			Ba(NO ₃) ₂		Sr(NO ₃) ₂		Ca(NO ₃) ₂	
			calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
1	1	1	0,1306	0,1302	0,1058	0,1056	0,0820	0,0820
0,5	0,5	1	0,0653	0,0651	0,0529	0,0526	0,0820	0,0822
Méthode alcool-éther, alcool absolu agissant sur les chlorures								
			BaCl ₂		SrCl ₂		Ca(NO ₃) ₂	
			calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
1	1	1	0,1042	0,1043	0,0793	0,0790	0,0820	0,0820
0,1	0,5	1	0,0104	0,0100	0,0396	0,0394	0,0820	0,0818

D'après les exemples donnés, la méthode préconisée fournit des résultats d'une grande exactitude et sa réalisation est aisée.

Mais, si l'on veut déterminer des quantités plus petites des sels alcalino-terreux, il est possible d'atteindre une sensibilité plus grande en employant d'autres agents de précipitation : croconates et rhodizonates alcalins, ainsi que l'osazone de l'acide dioxytartrique.

Nous sommes en train d'étudier les conditions de précipitation par ces réactifs et leur description fera l'objet de publications ultérieures.

D'ores et déjà, nous pouvons signaler que l'osazone de l'acide dioxytartrique nous a donné des résultats intéressants au point de vue du dosage du calcium dans le sérum sanguin.

Conclusion

Dans ce travail, en nous appuyant sur la théorie et sur l'expérience, nous avons montré que les méthodes imaginées en vue de la séparation des alcalino-terreux, présentaient toutes de graves défauts, joints chez certaines d'entre elles à de grandes qualités. Les résultats auxquels conduit leur application sont donc erronés.

Les origines de ces erreurs une fois décelées, il était facile d'apporter à certaines de ces méthodes les perfectionnements qu'elles nécessitaient.

Ainsi, pour séparer par la méthode au chromate le baryum du strontium, il suffisait de réaliser un tampon de pH légèrement alcalin, alors que nos prédécesseurs étaient persuadés qu'un milieu d'une certaine acidité, imprécise d'ailleurs, était favorable.

C'est en étudiant ces conditions de précipitation et d'isolement que nous sommes parvenus à établir une méthode, qui est une modification de celle de FRESSENIUS, mais qui présente sur elle l'avantage de conduire à des résultats rigoureusement exacts.

Bibliographie

- (1) R. FRESÉNIUS. — *Zeit. anal. Chem.* **29**, 20-143-413, 1890.
- (2) R. FRESÉNIUS. — *Zeit. anal. Chem.* **30**, 18-452-503, 1894.
R. FRESÉNIUS. — *Traité d'analyse Chimique quantitative*.
8^e édition française, tome 1, Paris, 1909.
- (3) H. BAUBIGNY. — *Bull. Soc. Chim.* **13**, 326, 1895.
- (4) L. ROBIN. — *C. R.* **132**, 258, 1903.
- (5) W. AUTENRIETH. — *Ber. D. Chem. Ges.* **37**, 3882-3887, 1904.
- (6) A. SKRABAL et L. NEUSTADTL. — *Zeit. anal. Chem.* **44**, 742-745, 1905.
- (7) CARON et RAQUET. — *Bull. Soc. Chim.* **35**, 1061, (159), 1906.
- (8) W.-C. BRAY. — *Am. Chem. Soc.* **31**, 611-637, 1909.
- (9) E. BIRNBRAUER. — *Apotheker Zeit.* **26**, 598, 1911.
- (10) J.-L.-M. VAN DER HORN VAN DEN BOS. — *Chem. Zeit.* **35**, 201, 1911.
- (11) P. BROWNING et P. BLUMENTHAL. — *Zeit. anorg. Chem.* **385**, 12 janvier 1912.
- (12) I.-M. KOLTHOFF. — *Pharm. Weekblad.* **57**, 1080-1084, 1920.
d'après *Chem. Abstrats.* **14**, 3381.
- (13) J. ESTÈVE. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux.* **61**, 21, 1923.
- (14) H. ROSE. — *Traité complet de Chimie Analytique. Analyse quantitative*, 1862. Bibliothèque Nationale, Paris. R. 17041.
- (15) A.-G. PATTERSON. — *Am. Chem. Soc.* **37**, 2346-2352, 1915.
- (16) CANTONI et GOGUELIA. — *Bull. Soc. Chim.* **31**, 282, 1904.
- (17) E. EBLER. — *Zeit. anal. Chem.* **48**, 175-179, 1909.
- (18) M. POLONOVSKI. — *Bull. Soc. Chim.* **31**, 806, 1922.
- (19) L. DEHORTER. — *Thèse pour le Doctorat de l'Université*
Mention Pharmacie. Lille, 1923.
- (20) J. DUPASQUIER. — *Bull. Soc. Chim.* **13**, 628-678, 1895.
- (21) M. STANLEY, R. BENEDICT. — *Chem. News.* **10**, 1907.
- (22) P. DUTOIT et P. MOJOIN. — *J. Chim. Phys.* **8**, 27-41, 1910.
- (23) A. KLING. — *Bull. Soc. Chim.* **24**, 2, 1911.
- (24) M. TEODOSSIU. — *Bull. Soc. Chim. Romania.* **3**, 34-40, 1921.
- (25) G. DENIGÈS. — *C. R.* **170**, 997, 1920. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux.* **58**, 85-92, 1920.
- (26) P.-E. BROWNING. — *Am. Journ. Sci.* 1892.
- (27) F.-A. GOOCH et M.-A. SODERMAN. — *Am. Journ. Sci.* **46**, septembre 1918.
- (28) T.-P. RAIKOW. — *Zeit. anal. Chem.* **57**, 164-170, 1918.

- (29) L. SZEDELLEDY. — *Magyar Chem. Folyoirat.* **35**, 77-80, 1929 ; **35**, 100-106, 1929
- (30) F.-W. MAR. — *Am. Journ. Sci.* **43**, 521, 1892.
- (31) P.-E. BROWNING. — *Am. Journ. Sci.* 1892.
- (32) F.-A. GOOCH, C.-N. BOYNTON. — *Zeit. anorg. Chem.* **70**, 400-407, 1911.
- (33) H.-N. WILSON. — *Chem. News.* 3, 3 janvier 1919.
- (34) E. MULLER, R. WERTHEIM. — *Zeit. anorg. Chem.* **35**, 269-272, 1924.
- (35) Mme et M. LEMARCHANDS. — *C. R.* **187**, 1928.
- (36) R. STREBINGER. — *Mikrochem.* **7**, n° 1, 1929.
- (37) P.-E. BROWNING. — *Am. Journ. Sci.* 1892.
- (38) MOSER et MACHIEDO. — *Chemiker Zeit.* 337, 1911.
- (39) J.-I.-D. HINDS. — *Am. Chem. Soc.* **33**, 510-514, 1911.
- (40) O.-B. WINTER. — *Chem. News.* **114**, 194-195, 1916.
- (41) G.-G. LONGINESCU et Mlle G. CHABORSKI. — *Bull. Chim. Soc. Roum. Sc.* **27**, 9-11, 1924.
- (42) O. ARND, E.-A. HAFNER. — *Biochem. Zeit.* **174**, 182-187, 1926.
- (43) GARSIDE. — *Chem. News.* **31**, 295, 1875.
- (44) STRUVE. — *Zeit. anal. Chem.* **9**, 34, 1870.
- (45) SELLECK. — *Pogg. Ann.* **133**, 137, 1868.
- (46) BERZELIUS. — *Lieb. Ann.* **46**, 241, 1843.
- (47) BAXTER. — *Trans. Roy. Soc. Canada.* **7**, 208, 1913.
- (48) KENDALL et DAVIDSON. — *Am. Chem. Soc.* **43**, 979, 1921.
- (49) JONES et PARTINGTON. — *Journ. Chem. Soc.* **119**, 1689, 1921.
- (50) HULETT et ALLEN. — *Am. Chem. Soc.* **24**, 667, 1902.
- (51) CHAPPUIS. — *Wied. Ann.* **12**, 161, 1881.
- (52) VAN BEMMELN. — *Zeit. physik. Chem.* **18**, 331, 1895 ; *Zeit. anorg. Chem.* **13**, 233, 1896.
- (53) SCHMIDT. — *Zeit. physik. Chem.* **15**, 56, 1894.
- (54) GEORGEWIGS et LEWY. — *Wiener Akad.* **104**, 1895.
- (55) WALKER et APPLEYARD. — *J. Chem. Soc.* **69**, 1834, 1886.
- (56) LAGERGREN. — *Biangtill. K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **24**, Afd. II, 1898.
- (57) FREUNDLICH. — *Zeit. physik. Chem.* **57**, 385, 1907.
- (58) GIBBS. — *Sc. Pap.*, page 219 et suivantes.
- (59) LEWIS. — *Philos. Mag.*, Avril 1908 et Avril 1905.
- (60) DONNAN. — *Proc. Roy. Soc.* **85**, 1911.
- (61) Miss BENSON. — *Am. Journ. phys. Chem.* **7**, 582, 1903.
- (62) ZAWIDSKI. — *Zeit. physik. Chem.* **35**, 77, 1903.
42, 642, 1903.
- (63) REYCHLER. — *J. Chim. phys.* **17**, 235, 1919.
- (64) R. DUBRISAY. — *Bull. Soc. Chim.* **43**, 625, 1928.

- (65) LANGMUIR. — *Am. Chem. Soc.* **39**, 1895, 1917.
(66) HARKINS. — *Am. Chem. Soc.* **39**, 354-541, 1917.
(67). — J.-J. TRILLAT. — *Thèse Doctorat. Paris*, 1921.
(68) GELOSO. — *C. R.* **174**, 1629, 1922.
 C. R. **176**, 1884, 1923.
 C. R. **178**, 1001, 1924.
(69) TOPORESCU. — *C. R.* **170**, 1251, 1920.
 C. R. **171**, 303, 1920.
 C. R. **172**, 600, 1921.
(70) CHARRIOU. — *C. R.* **173**, 1360, 1921.
 C. R. **176**, 679-1890, 1923.
(71) CANALS. — *C. R.* **171**, 516, 1920.
(72) VOLMAR et STAHL. — *C. R.* **178**, 1169, 1924.
(73) MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.* **55**, 152, 1891.
(74) KOLRAUSCH et HEYDVEILLER. — *Ann. Phys.* (4), **28**, 512, 1909.
(75) NERNST. — *Zeit. physik. Chem.* **14**, 155, 1894.
(76) S. ARRHENIUS. — *Zeit. physik. Chem.* **11**, 827, 1893.
(77) LORENZ-BOHL. — *Zeit. physik. Chem.* **66**, 733, 1909.
(78) KANOLT. — *Am. Chem. Soc.* **29**, 1414, 1907.
(79) NOYES, KATO, SOSMAN. — *Zeit. physik. Chem.* **73**, 20, 1910.
(80) LUNDEN. — *J. Chimie phys.* **5**, 574, 1907.
(81) WBS. — *Zeit. physik. Chem.* **12**, 514, 1893.
(82) LOWENHERZ. — *Zeit. physik. Chem.* **20**, 283, 1896.
(83) FALES et NELSON. — *Am. Chem. Soc.* **37**, 2769, 1915. s
(84) BEAUR et OAKES. — *Am. Chem. Soc.* **42**, 2116, 1920.
(85) LEWIS, BRIGHTON, SEBASTIAN. — *Am. Chem. Soc.* **39**, 2245, 1917.
(86) FRIEDENTHAL. — *Zeit. f. Elektrochem.* **10**, 113, 1904.
(87) SORENSEN. — *C. R. Carlsberg.* **8**, 28, 1909.
 Biochem. Z. **21**, 131-201, 1909.
(88) J.-E. VERCHAFFELT. — *Rec. Trav. Chim.* **40**, 617, 1921.
(89) CHOORL. — *Rec. Trav. Chim.* **40**, 616, 1921.
(90) KOLTHOFF. — *Pharm. Weekbl.* **57**, 787, 1920 ; **59**, 129, 1922.
(91) TIZARD et BOCREE. — *J. Chem. Soc.* **119**, 132, 1921.
(92) CHOORL. — *Chem. Weekbl.* **3**, 719-771-807, 1904.
(93) G. LEHMANN. — *Biochem. Zeit.* **30**, 133, 1922.
(94) DONALD D. VAN SLYKE. — *J. Biol. Chem.* **52**, 525, 1922.
(95) FELZ. — *Zeit. f. Elektrochem.* **10**, 208, 1904.
(96) MICHAELIS. — *Die Wasserstoffionen Konzentration*, 1919.
(97) KAHN. — *Phil. Mag.* **7**, 397, 1837.
(98) MENSCHUTKIN. — *Zeit. anorg. Chem.* **52**, 19, 1907.
 Journ. Soc. phys. Chim. Russe **38**, 1010, 1906.

- (99) BONNEL et JONES. — *J. Chem. Soc.* **129**, 318, 1926.
(100) JOHNSTON. — *J. prkt. Chem.* **62**, 264, 1854.
(101) LINNEMAN. — *Ann.* **136**, 38, 1865.
(102) HEINDL. — *Monatsch.* **2**, 200, 1881.
(103) BAJSTER. — *Journ. Chem. Soc.* **111**, 494, 1917.
(104) GÉRARDIN. — *Ann. Chim. phys.* (4), **5**, 145-156, 1865.
*Recherches sur la solubilité des sels dans
les mélanges d'alcool et d'eau. Paris,*
1865.
(105) DE BRUYN. — *Zeit. physik. Chem.* **10**, 783, 1892.
(106) EIDMANN. — *Ein Beitrag zur Erkenntniss des Verhals.
chemischer Verbindungen in nicht wasserigen
Losungen. Giessen, 1899.*
(107) TREADWELL. — *Helv. Chim. Acta.* **4**, 982, 1921.
(108) SCHIFF. — *Liebigs Ann.* **118**, 365, 1881.
(109) ROHLAND. — *Zeit. anorg. Chem.* **15**, 412, 1897.
(110) FRESSENIUS. — *Liebigs Ann.* **59**, 117, 1846.
59, 120, 1846
(111) DAVIS. — *J. Franklin Inst.* **180**, 567, 1915.
(112) KAHLBERG et KRAUSKOPF. — *Am. Chem. Soc.* **30**,
1104, 1908.
(113) CHIPMANN. — *Am. Chem. Soc.* **48**, 2577, 1926.
(114) D'ANS et SIEGLER. — *Zeit. physik. Chem.* **82**, 35, 1913.
(115) LLOYD, BROWN, BONNEL et JONES. — *J. Chem. Soc.* **131**,
658, 1928.
Bull. Soc. Chim. **44**, 1195, 1928
(116) BELL, ROWLANDS, BAMFORD, THOMAS. — *J. Chem. Soc*
133, 1927, 1930.
(117) BROWNING. — *Am. Journ. Sci.* **3**, 43-44-50-462, 1892.
(118) SNELL. — *J. phys. Chem.* **2**, 457, 1899.
(119) CHASSEVENT. — *Ann. Chim.* (10) **6**, 272, 1926.
(120) PARTRIDGE et WHITE. — *Am. Chem. Soc.* **51**, 360, 1929.
(121) HALL, ROBB, COLMAN. — *Am. Chem. Soc.* **48**, 927, 1926.
(122) BRANDES. — *Archiv. Apothekerver.* **33**, 61, 1830.
(123) KOLRAUSCH. — *Zeit. physik. Chem.* **50**, 355, 1905.
64, 129, 1908
44, 197, 1903.
(124) KREMERS. — *Pogg. Ann.* **86**, 375, 1852.
92, 520, 1854.
(125) ANDREWS. — *Phil. Mag.* (2) **7**, 406, 1830.
(126) WOLFMANN. — *Oestere Z. Zuckerind.* **25**, 986, 1897.
(127) FRESSENIUS et HINTZ. — *Zeit. An. Chem.* **35**, 170, 1896.
(128) BOTTEGER. — *Zeit. physik. Chem.* **46**, 521, 1903.
56, 83, 1906.
(129) KARAOGLANOFF. — *Zeit. An. Chem.* **56**, 225, 1917.

- (130) HOLLEMAN. — *Zeit. physik. Chem.* **12**, 125-131, 1893.
(131) KUSTER. — *Zeit. anorg. Chem.* **12**, 261, 1896.
(132) MELSCHER. — *Am. Chem. Soc.* **32**, 50, 1910.
(133) HULETT. — *Zeit. physik. Chem.* **37**, 385, 1901.
(134) MYLIUS et VON WROCHEM. — *Ber.* **33**, 3686, 1900.
(135) MESCHERZERSKI. — *Zeit. Anal. Chem.* **21**, 399, 1882.
(136) KOLRAUSCH. — *Sitzungsber. K. Akad. wis. Berlin*, 1897.
(137) KOLRAUSCH et ROSE. — *Zeit. physik. Chem.* **12**, 241, 1893.
(138) T.-W. RICHARDS. — *Zeit. anorg. Chem.* **28**, 85, 1901.
(139) T.-P. TREADWELL. — *Manuel de Chimie Analytique*. **1**, 424. Ed. Fr. 1929.
(140) MITTSCHERLICH. — *Pogg. Ann.* **18**, 159, 1830.
(141) RAWSON. — *Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113, 1897.
(142) FLANDERS. — *Chem. Centralbl.* **2**, 1873, 1906.
(143) J.-W. MARDEN. — *Am. Chem. Soc.* **38**, 310-312, 1916.
(144) MEYERHOFFER. — *Zeit. physik. Chem.* **38**, 307, 1901.
53, 603, 1905.
(145) RAMANN et SALLINGER. — *Zeit. physik. Chem.* **98**, 103, 1921.
(146) PAWLOW. — *Koll. Zentr.* **35**, 3, 1924.
(147) BASCHILOW et SSOBOLEW. — *J. Chim. Ind. (Russe)* **4**, 113, 1927.
(148) TAMMANN et GARRE. — *Zeit. anorg. Chem.* **149**, 21-98, 1925.
(149) ROBART. — *Bull. Assoc. Chim. Sucreries.* **31**, 108, 1913.
(150) BICHOWSKI. — *Am. Chem. Soc.* **45**, 2220-2225, 1923.
(151) VAN DER LINDEN. — *Chem. Zentr.* **1**, 366, 1917.
(152) AUTENRIETH et WINDAUS. — *Zeit. anal. Chem.* **37**, 292, 1898.
(153) ROGOWICZ. — *Z. Ver. Rübenz. Ind.* 938, 1905.
(154) HERSCHELL. — *Ann. Chim. phys. (2)* **14**, 353, 1820.
(155) PORTILLO. — *An. Fis. Quim.* **27**, 248, 1929.
-

Table des Matières

INTRODUCTION	7
PREMIERE PARTIE	9
CHAPITRE I. — Séparation des trois alcalino-terreux..	41
Méthodes du type FRESSENIUS	41
ROSE	23
EBLER	35
POLONOVSKI	39
Méthodes ne se rattachant à aucun type	41
CHAPITRE II. — Méthodes de séparation de deux des alcalino-terreux	45
Séparation du baryum et du strontium.	45
Séparation du baryum et du calcium.	48
Séparation du strontium et du calcium.	54
DEUXIEME PARTIE	61
CHAPITRE I. — Considérations générales sur la précipitation	61
CHAPITRE II. — Etude des solubilités	101
CHAPITRE III. — Etude des conditions de précipitation et des réactions de double décomposition	131
TROISIEME PARTIE	155
CHAPITRE I. — Etude critique des méthodes.....	155
CHAPITRE II. - Méthode proposée	171
CONCLUSION	181
BIBLIOGRAPHIE	183

Le Président de thèse,

H. WUNSCHENDORFF.

VU : *Le Doyen,*

D^r E. LEBLANC.

VU et permis d'imprimer :

Alger, le 22 mai 1934.

Le Recteur,

G. HARDY.

